

SÉRIE A, N° 1659

N° D'ORDRE :

2525

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Aurel NAHERNIAC

1^{re} THÈSE. — COMPARAISON, DANS LE PROCHE INFRAROUGE,
ENTRE LES SPECTRES DES SUBSTANCES ORGANI-
QUES A L'ÉTAT LIQUIDE ET A L'ÉTAT DE VAPEUR.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 Juillet 1936 devant la Commission d'examen.

M. COTTON..... *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS..... } *Examineurs*

M. CROZE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1659

N° D'ORDRE :

2525

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Aurel NAHERNIAC

1^{re} THÈSE. — COMPARAISON, DANS LE PROCHE INFRAROUGE,
ENTRE LES SPECTRES DES SUBSTANCES ORGANI-
QUES A L'ÉTAT LIQUIDE ET A L'ÉTAT DE VAPEUR.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1936** devant la Commission d'examen.

M. COTTON..... *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS.....

M. CROZE..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires

{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	† Chimie biologique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides applications.
H. ABRAHAM.....	† Physique.	Ch. JACOB.....	† Géologie.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	P. PASCAL.....	† Chimie minérale.
M. MOLLIARD.....	† Physiologie végétale.	M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.
L. LAPICQUE.....	† Physiologie générale.	E. ESCLANGON....	† Astronomie.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BEGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY....	† Enseignement de Physique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ....	† Zoologie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND..	† Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
P. PORTIER.....	† Physiologie comparée.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT.....	Zoologie.
P. WINTREBERT..	† Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSQ.....	† Biologie maritime.	COMBES.....	Botanique (P. C. B.).
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides.
A. MICHEL-LÉVY.	† Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	† Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
G. BRUHAT.....	Physique.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	† Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	Géologie.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique.
		G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MES PARENTS

A MA FIANCÉE

A MM. LES PROFESSEURS

A. COTTON

Membre de l'Institut

ET

E. BADAREU

Membre de l'Académie des Sciences de Roumanie

Hommage respectueux et reconnaissant.

COMPARAISON, DANS LE PROCHE INFRAROUGE, ENTRE LES SPECTRES DES SUBSTANCES ORGANIQUES A L'ÉTAT LIQUIDE ET A L'ÉTAT DE VAPEUR

Par AUREL NAHERNIAC

INTRODUCTION

Durant ces dernières années, la nécessité d'étudier le spectre d'absorption infrarouge avec une grande dispersion est devenue de plus en plus évidente. La complexité des bandes qui apparaissaient simples avec une faible dispersion, l'étude de la structure fine lorsque celle-ci est résoluble en raies, l'examen des changements de position et d'intensité des bandes lorsqu'on modifie l'état physique des substances, justifient pleinement l'emploi d'appareils très dispersifs. Toutefois, les études dans lesquelles une grande dispersion a été utilisée sont, par suite des difficultés expérimentales, en nombre relativement limité.

En utilisant un spectromètre à réseau, muni comme récepteur d'une cellule photorésistante, et en travaillant dans une région spectrale (de 0,8 μ à 1,2 μ) où la plupart des difficultés expérimentales s'atténuent, nous avons voulu montrer le profit qu'on peut tirer de l'étude d'une étroite région spectrale et plus spécialement d'une seule bande caractérisant la présence du groupement oxydrile dans les molécules organiques.

En lui adjoignant un dispositif enregistreur, nous avons rendu ce spectromètre très commode et d'un certain point de vue, plus avantageux que la méthode photographique. Toutefois, cet appareil n'a pas permis d'étudier la structure fine rotationnelle, car elle nécessiterait un appareil encore plus dispersif ayant la plaque photographique comme récepteur. Nous nous sommes donc borné à étudier la répartition relative d'intensité dans la bande (enveloppe des raies de rotation) ainsi que les variations de position lorsqu'on modifie la nature des substances ou leur état physique.

Nous ferons remarquer que cette bande, comme toutes celles qui se trouvent dans ce domaine spectral, voisin du visible, est un harmonique de la bande fondamentale située vraisemblablement vers $3\ \mu$. Celle-ci, correspond à une vibration à l'intérieur de la molécule et est liée à la présence de l'oxydrile. Aussi au cours de ce mémoire nous appellerons la bande que nous avons étudiée : « bande OH » ; nous donnerons plus loin la justification de cette dénomination.

Dans le présent travail nous nous sommes proposé tout d'abord d'étudier la bande OH des alcools, acides et phénols à l'état liquide ou en solution, complétant ainsi une étude de Freymann sur la même bande des alcools.

Etant donné qu'il n'existait que très peu d'études systématiques d'une bande caractérisant un groupement dans la molécule, quand on passe de l'état liquide à celui de vapeur (étude de Dreisch sur l'eau (entre $1\ \mu$ et $2,7\ \mu$), travail de Stansfeld sur deux alcools et deux acides (vers $1,55\ \mu$), il nous a paru intéressant de faire cette étude pour la bande OH de $0,96\ \mu$ des substances ci-dessus énumérées. En prenant les mêmes substances à l'état de vapeur, nous avons pu également suivre les changements caractéristiques de position de la bande lorsqu'on passe d'une substance à une autre. Les brusques variations en position et en intensité de la bande lors du passage de l'état liquide à l'état de vapeur, nous ont amené à poursuivre les déterminations jusqu'au delà du

point critique ; dans ce but nous avons mis au point une technique spéciale, car aucune étude antérieure n'existait à ce sujet.

Pour l'interprétation de l'ensemble des résultats, nous avons envisagé les forces de Van der Waals inter et intramoléculaires.

Pour mieux mettre en évidence l'intérêt physique de ce genre de recherches, on remarquera que l'oscillateur OH pourrait jouer le rôle d'une « sonde » très sensible pour la mesure des forces de Van der Waals existant, soit entre des molécules voisines, soit entre les atomes ou les groupements atomiques d'une même molécule. Toutefois, il manque actuellement un étalonnage qui permettrait de mesurer la valeur absolue de ces forces. La grande similitude entre les courbes représentant d'une part la variation de la densité et d'autre part, de la position de la bande OH jusqu'au point critique, semble offrir quelques espoirs à ce sujet.

Notre exposé a été divisé en trois parties :

Dans la *première partie* nous donnerons la description des appareils et des montages utilisés, à savoir : le spectromètre enregistreur et les cuves d'absorption.

Dans la *deuxième partie* nous exposerons les résultats obtenus sur le spectre d'absorption des alcools, acides ou phénols : à l'état liquide, dissous ou à l'état de vapeur ; nous étudierons ensuite le passage continu de l'état liquide à l'état de vapeur, en passant par le point critique.

Dans la *troisième partie* nous essayerons d'expliquer les résultats obtenus en prenant en considération les forces dites de Van der Waals, inter et intramoléculaires.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur A. Cotton, membre de l'Institut. Nous le prions d'agréer notre profonde et respectueuse reconnaissance pour l'accueil

qu'il nous a réservé dans son laboratoire ainsi que pour les nombreux conseils et l'aide matérielle qu'il nous a prodigués.

A M. le Professeur E. Badareu, membre de l'Académie des Sciences de Roumanie à qui nous devons les possibilités de notre séjour en France, nous exprimons nos respectueux remerciements pour l'intérêt qu'il a toujours témoigné à notre égard.

A M. J. Lecomte nous exprimons notre profonde gratitude pour les précieux conseils qu'il nous a sans cesse donnés et l'intérêt qu'il a montré à ces recherches.

Nos remerciements vont à M. Freymann pour l'aide et les nombreux conseils qu'il nous a donnés, ainsi qu'à M. Aubert chef des Travaux, M. Andant assistant et à tous nos collègues du Laboratoire pour les services qu'ils nous ont rendus.

Nous remercions les Gouvernements Français et Roumain pour les bourses qu'ils nous ont accordées grâce à l'intervention bienveillante de MM. les Professeurs A. Cotton et E. Badareu.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Montage expérimental.

1. — Description du spectromètre.

Le spectromètre dont nous nous sommes servi pour cette étude a été décrit par M. R. Freymann dans un mémoire précédent (1); aussi nous bornerons-nous à en donner seulement une description succincte (fig. 1). Nous décrirons ensuite le dispositif enregistreur que nous avons réalisé plus tard en collaboration avec M. Freymann et qui complète ce spectromètre; nous avons employé cet enregistreur pour l'étude de quelques liquides organiques (2).

La source S est constituée par une lampe pointolite de 500 ou 1 000 bougies, alimentée par une batterie d'accumulateurs. La cathode de la lampe se trouve placée au foyer de la lentille l_1 . Le faisceau de lumière parallèle traverse la cuve placée sur un support. Une fois réglée, la cuve reste en place pendant un enregistrement complet du spectre. Le faisceau sortant de la cuve vient converger au moyen d'une deuxième lentille l_2 sur la fente ($1/10^e$ de millimètre de largeur) du collimateur ouvert à $f/10$ et de 60 cm. de foyer. Le faisceau de lumière parallèle tombe sur un réseau plan de Rowland de 568 traits au millimètre; ce dernier est centré sur l'axe d'un cercle gradué muni d'un vernier permettant d'apprécier une rotation de 20 secondes. La lumière diffractée par le réseau, converge, au moyen d'un système de lentilles

(ouverture $f/10$ et 60 cm. de foyer) sur une fente (f_2) derrière laquelle se trouve la cellule photorésistante. On utilise le spectre du premier ordre : un verre rouge arrête les radiations provenant du spectre de deuxième ordre, ainsi que la lumière visible diffusée.

La cellule photorésistante employée ici comme récepteur est constituée par une couche d'oxysulfure de Thallium dont

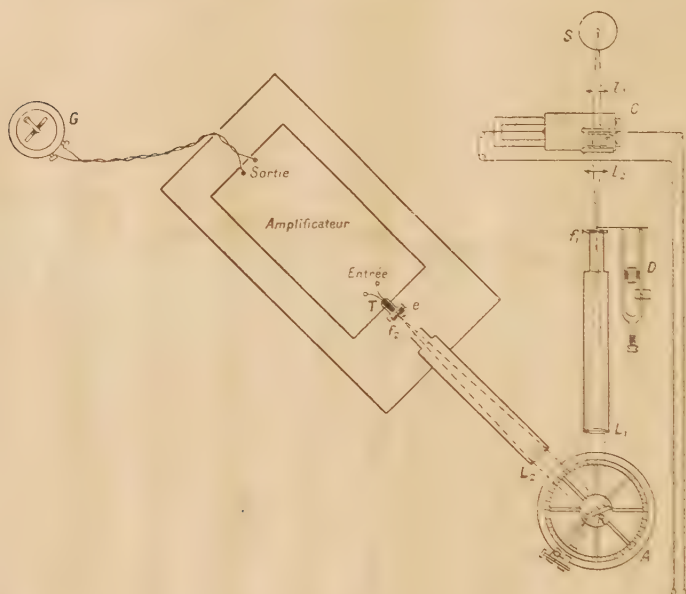


Fig. 1. — Schéma du spectromètre.

la résistance diminue beaucoup sous l'influence des radiations du proche infrarouge ; sa sensibilité s'étend de $0,8 \mu$ à $1,2 \mu$ environ, le maximum de sensibilité se trouvant vers 1μ .

A cause de la « fatigue optique » que présente la cellule dans un flux continu de lumière, on module celle-ci à l'aide d'une lame métallique qui, mise en oscillation au moyen d'un diapason, couvre et découvre alternativement la fente du collimateur.

Une tension continue de 40 volts est appliquée à la cellule. La variation de résistance de cette dernière sous l'influence du flux de lumière modulée, amène une variation du courant, qui, étant trop faible pour pouvoir être mesurée, est amplifiée au moyen d'un amplificateur basse fréquence à résistance (3 étages d'amplification). Le courant sortant de l'amplificateur traverse un transformateur et un redresseur (cuivre-oxyde de cuivre) et passe enfin dans le galvanomètre ⁽¹⁾.

Il convient de noter que nous avons pris la tension-plaque aux bornes de la batterie de 120 volts qui alimente la lampe pointolite et que nous avons pu ainsi tripler le courant dans le galvanomètre. Cette augmentation de sensibilité nous a permis : 1° de mesurer l'absorption des vapeurs en employant une longue cuve qui diaphragnait beaucoup le faisceau de lumière ; 2° de faire des mesures à haute température au quel cas l'absorption croît beaucoup.

Dispositif enregistreur (fig. 2). — Nous avons fait les premières mesures point par point et c'est seulement plus tard que nous avons construit, en collaboration avec M. Freymann, un dispositif enregistreur. Celui-ci nous a été suggéré par M. J. Lecomte qui avait déjà réalisé un dispositif semblable pour son spectromètre pour la région de $12\ \mu$ à $20\ \mu$ (3).

Cet enregistreur automatique nous a permis non seulement de réduire dans le rapport de 5 à 1 le temps nécessaire à une mesure complète (20 minutes pour une courbe) mais aussi de fixer dans le spectre avec certitude l'existence de bandes faibles qui sans son intervention nous auraient échappé (voir fig. 4 spectre du benzène).

Le principe de l'enregistreur, dû à Angstrom, est le suivant : Le faisceau issu d'une source (S), après une première réflexion sur le miroir concave M_1 du galvanomètre, puis sur

(1) On se reportera pour les détails de l'installation au mémoire de Freymann.

un système de trois miroirs M_2 , M_3 , M_4 (argentés, eux aussi, sur leur face avant), forme son image sur un papier photographique (feuille 24×30 cm.) posé sur une planche verticale et fixe. Le rôle des miroirs M_2 et M_3 est de transfor-

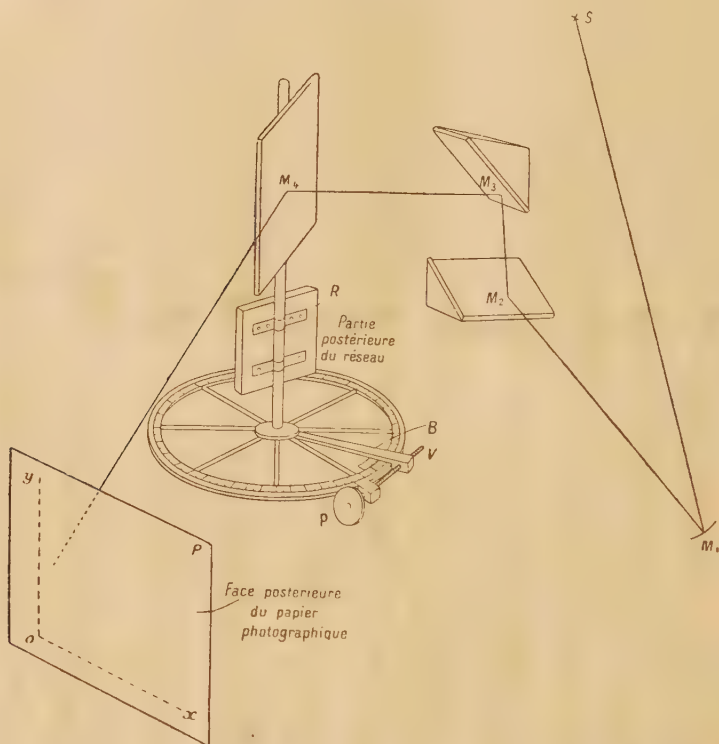


Fig. 2. — Dispositif enregistreur (Les axes de rotation R et M_4 sont confondus avec l'axe du cercle gradué).

mer les elongations horizontales du galvanomètre en des elongations verticales. Ces miroirs sont disposés de telle manière que leurs sections avec un plan horizontal soient rectangulaires. Le miroir M_4 est solidement fixé au réseau et peut ainsi tourner avec celui-ci. L'axe de rotation du cercle

gradué doit se trouver dans le plan du réseau ainsi que dans le plan du miroir M_4 .

Sur le papier photographique, les élongations du galvanomètre correspondent aux ordonnées, la rotation du réseau aux abscisses (longueurs d'onde). La rotation du réseau s'effectue à l'aide d'une poulie montée sur une vis (V) qui pousse le bras (B). La poulie est entraînée par un moteur démultiplié ou est tournée à la main. On remarquera que, dans ce dispositif enregistreur, il ne peut exister aucun retard, ni temps perdu, puisque la liaison entre l'intensité des radiations (élongations du galvanomètre) et les longueurs d'onde correspondantes s'effectue au moyen d'un dispositif optique.

Étalonnage du spectromètre enregistreur. — Pour étalonner le spectromètre, on cherche sur le cercle gradué la position du maximum de déviation correspondant : 1° à l'image directement réfléchie, 2° à la raie $10140 \text{ \AA}$ du mercure. On trace ensuite sur le papier photographique des ordonnées correspondant aux positions $\theta_1, \theta_2 \dots$ du réseau et on calcule par la formule bien connue :

$$\frac{\lambda}{\sin \theta} = \frac{\lambda_1}{\sin \theta_1} = \frac{\lambda_2}{\sin \theta_2} = \dots$$

les longueurs d'onde correspondantes.

On détermine la position d'une bande en traçant d'abord sur le papier un trait vertical à une des positions θ (la plus proche de la bande) et en interpolant ensuite les distances jusqu'au maximum de la bande.

Nous avons vérifié souvent l'étalonnage soit à l'aide de l'arc au mercure soit en traçant à côté des traits verticaux ($\theta_1, \theta_2 \dots$), le spectre d'absorption du chloroforme dont la bande à $10162 \text{ \AA}$ possède un maximum très bien défini.

Précision des mesures. — **Position des bandes.** — La fente, placée devant la cellule photorésistante, occupe $3 \text{ \AA}$ dans le

spectre. Sur le papier, la région spectrale de $8370 \text{ \AA}$ à $11600 \text{ \AA}$ correspond à 25 cm. environ, ce qui donne $13 \text{ \AA}$ au millimètre. On voit qu'une erreur peut provenir du manque de finesse du spot. Pour résoudre deux bandes (ou raies) dont les maxima se trouvent à $4 \text{ \AA}$ l'un de l'autre, le spot devrait donner sur le papier photographique une trace de moins de $1/3$ de mm.

Une autre source d'erreurs dans la détermination des positions des maxima provient de la largeur des bandes et de la superposition des intensités pour les bandes rapprochées. Nous pouvons en donner comme exemple la bande de l'eau dont le maximum occupe plusieurs centaines d'Angstroms.

Les bandes OH des alcools et des acides à l'état de vapeur étant très étroites, l'erreur due à leur largeur est petite dans la plupart des cas.

Nous avons répété plusieurs fois l'enregistrement du même spectre après de longs intervalles de temps et nous avons trouvé pour les bandes très nettes, la même position à 2 ou 3 $\text{\AA}$ près.

Les erreurs provenant des fluctuations du spot, dues à l'action de perturbations électriques sur l'amplificateur, sont éliminées du fait que nous choisissons les heures où le spot était bien stable et que l'appareil a été spécialement placé dans une cave du laboratoire.

Intensité des bandes. — Chaque enregistrement complet comprend dans le cas des liquides deux courbes : 1° avec la cuve vide et 2° avec la cuve pleine ; en faisant le rapport des deux elongations, on obtient la transmission brute. En réalité, dans la première opération pour éliminer la réflexion sur les fenêtres, on prend une cuve très mince remplie avec la substance à étudier. De cette façon, on n'a plus à tenir compte de l'absorption de la cuve et on n'a pas à s'occuper de la réflexion supplémentaire sur les faces intérieures,

réflexion due à la grande différence entre les indices de réfraction de l'air et de la substance considérée. Parfois, on a corrigé l'effet de ces réflexions en calculant (4) par la formule :

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2$$

Cette correction est tout à fait négligeable dans le cas des vapeurs, l'indice de celles-ci étant peu différent de celui de l'air échauffé à la même température.

Une source d'erreurs beaucoup plus importante dans la mesure de l'intensité est celle que produit l'absence de proportionnalité rigoureuse des elongations du galvanomètre aux intensités. Ce fait est dû à ce que l'on n'utilise pas tout à fait l'amplificateur dans la partie rectiligne de sa caractéristique : l'erreur qui en résulte peut quelquefois atteindre 10 o/o.

2. — Cuves d'absorption.

Les cuves que nous avons employées *pour les liquides* sont constituées par des cylindres en verre, fermés à l'aide de disques travaillés optiquement et appuyés contre les cylindres au moyen de plaques métalliques que l'on serre avec des écrous. Nous avons utilisé des cuves de différentes épaisseurs : 20, 10, 5, 2 et 1 cm.

Pour étudier l'effet de la température sur les bandes d'absorption, nous avons employé soit une cuve métallique (de 5 cm. de longueur), soit des cuves en verre (pyrex) chauffées au moyen d'un four électrique. Chaque cuve est munie d'un tube perpendiculaire à son axe pour permettre le remplissage ou l'introduction d'un thermomètre.

La cuve que nous avons utilisée *pour l'étude des vapeurs* est constituée par un tube en pyrex de 100 cm. de longueur et de 35 mm. de diamètre avec des fenêtres soudées. Elle est munie de 3 tubes latéraux dirigés normalement à son axe, l'un A en dessus, les autres B et C en dessous. Dans le tube A

on peut introduire un thermomètre. Le tube B est muni d'un bouchon rodé qui s'adapte parfaitement à un ballon de 100 cm³ également en pyrex. Au-dessous du ballon on dispose un four électrique constitué par un fil de fer constant ou tendu sur un disque en amiante ; celui-ci forme la base d'un cylindre métallique bien calorifugé.

Pour chauffer la cuve on l'emboîte dans un tube en laiton, coupé suivant une génératrice. Sur ce dernier on enroule, en l'isolant à l'aide d'une feuille d'amiante, un fil de nichrome RNC². Le four dépasse de 10 cm. de chaque côté la longueur de la cuve, ce qui permet un échauffement uniforme des fenêtres. Le tout est placé dans une boîte remplie de bourre d'amiante.

Le tube C a la forme d'une spirale, ce qui permet à la vapeur de se refroidir. Il est muni lui-même d'un four fixé sur le verre à l'aide d'un mélange de silicate et de kaolin. Son chauffage se fait indépendamment du four principal. Nous avons chauffé ainsi le tube C dans le cas des substances dont le point de fusion est élevé et qui auraient pu boucher le tube.

Pour effectuer les mesures d'absorption on produit un courant de vapeur en chauffant le liquide placé dans le ballon B ; la vapeur traverse le tube et se condense ensuite à travers la spirale C dans un ballon placé au-dessous. Avant chaque expérience, nous chauffons d'abord la cuve à une température un peu supérieure à celle d'ébullition du liquide, ensuite nous faisons passer la vapeur. L'enregistrement du spectre est commencé seulement après une distillation prolongée afin de chasser le plus possible l'air à l'intérieur de la cuve.

Cuve pour hautes températures et hautes pressions. Description de la cuve. — Nous avons réalisé une cuve permettant l'étude de l'absorption des liquides ou des vapeurs : 1° en fonction de la température jusqu'à 500° C. ; 2° en fonction de la pression jusqu'à plus de 1 000 kg./cm².

Comme une cuve, remplissant à la fois les deux conditions, ne semble pas avoir été signalée jusqu'ici, nous allons décrire celle qui nous a servi ⁽¹⁾.

Le schéma de la cuve est donné ci-contre (fig. 3).

Elle est construite en acier B. T. G. très résistant à l'action de la plupart des substances organiques même à haute température. Elle a la forme d'un cylindre de 11 cm. de diamètre et de 20 cm. de longueur. Les fenêtres sont montées dans des bouchons (B) en B. T. G. maintenus en place à l'aide

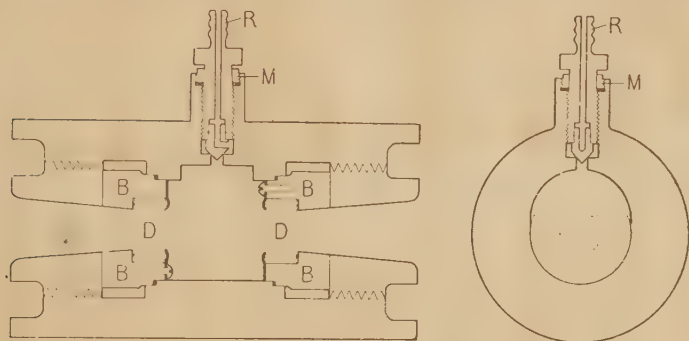


Fig. 3. — Cuve d'absorption.

d'autres bouchons filetés, en bronze. Il existe entre les fenêtres une cavité cylindrique de 5 cm. de diamètre et, de 5 cm. de longueur ⁽²⁾.

L'assemblage des fenêtres dans les bouchons (B) est fait de la manière suivante : des disques (D) en verre pyrex ou en quartz de 32 mm. de diamètre et 15 mm. d'épaisseur, sont introduits dans les cavités cylindriques de mêmes dimensions,

(1) Nous tenons à remercier chaleureusement M. GUILLERY, directeur de la Société Malicet et Blin pour les soins qu'il a apportés à la réalisation de cette cuve.

(2) Pour les liquides très absorbants on a diminué l'épaisseur utile (de 5 cm.) en introduisant des disques en verre de dimensions convenables (de 1, 2, 3 ou 4 cm.), dans l'espace cylindrique de 22 mm. de diamètre.

taillées dans les bouchons. La partie utile de la fenêtre possède 20 mm. de diamètre. Les fenêtres s'appuient sur des joints en argent (de 1 mm. 5 de section, bien rectifiés) que l'on écrase en exerçant une pression convenable.

Les fenêtres sont maintenues en place à l'aide des plaques en B. T. G. formant ressort, que l'on fixe sur les bouchons à l'aide de 3 vis. Pour monter la fenêtre on place d'abord l'anneau d'argent dans une rainure circulaire en forme de V, on met le disque et on le presse pour écraser le joint (nous avons employé environ 1 000 kg.) et on visse ensuite avec précaution la plaque ressort.

Le bouchon porte-fenêtre s'emboîte exactement dans une cavité cylindrique et s'appuie contre un méplat circulaire bien plan. On peut y mettre également un joint en argent que l'on écrase par une pression de 4 à 5 tonnes.

Perpendiculairement à l'axe de la cuve se trouve un tube traversant la paroi. Il est vissé puis brasé à l'argent et pourvu d'un robinet à pointeau servant à l'introduction du liquide à étudier. Le pointeau peut être bloqué ou desserré à volonté à l'aide d'une vis.

A l'intérieur de la cuve on peut introduire un cylindre en verre muni d'un trou axial de 22 mm. de diamètre dont on a usé la partie supérieure parallèlement à l'axe comme l'indique la figure.

Ce dispositif nous a été d'une double utilité :

1° Lorsque l'espace cylindrique utile (de 22 mm.) est rempli de liquide à la température ordinaire on a à peu près le remplissage critique (c'est-à-dire $\frac{1}{3}$ du volume total libre). Dans ce cas, la cavité intérieure de la cuve a une partie excentrée située vers le haut.

2° Quand on retourne la cuve de 180°, le liquide tombe dans la partie excentrée et la vapeur reste dans la partie axiale traversée par le faisceau. De cette façon on peut étudier à la même température et à la même pression, l'absorption du liquide ou de sa vapeur (voir les notes à la fin du chapitre).

Chauffage de la cuve. — La cuve est chauffée au moyen d'un four électrique constitué par deux cylindres en laiton s'emboîtant sur elle. Après isolement électrique, on enroule un ruban en alliage RNi_2 et on calorifuge ensuite à l'aide de feuilles d'amiante. Aux deux extrémités du four on emboîte des disques en amiante pourvus de trous permettant le passage de la lumière.

Le four est fixé sur la cuve à l'aide de deux colliers munis de poignées pour en faciliter le transport. Les colliers sont fixés à l'aide d'écrous à un support muni de trois vis calantes.

Remplissage de la cuve. — Avant d'introduire le liquide dans la cuve, on y fait le vide. Dans ce but on peut adapter à l'extrémité du tube porte-robinet (R) un caoutchouc à vide muni d'un tube en verre en forme de Y. Les robinets r_1 et r_2 situés sur les deux branches servent, l'un à évacuer l'air et l'autre à introduire le liquide. Pour assurer le vide, on a monté un manchon (M) qui s'emboîte sur le tube porte-robinet. Le manchon est pourvu d'une vis et écrase un joint.

Dans la plupart des expériences on a procédé d'une façon plus simple : on dévisse complètement le robinet, on introduit le liquide et on chasse ensuite l'air, soit par ébullition, soit à l'aide d'une pompe. A la fin on bloque le robinet à l'aide d'une clef.

Mesure de la température. — Pour mesurer la température, on dévisse complètement la vis porte-robinet et on introduit à l'intérieur de la cuve un thermomètre ou un couple thermoélectrique ; un autre thermomètre ou couple étant mis dans la cavité d'un des bouchons (cavité profonde de 6 cm. 5) près de la fenêtre. Puis on chauffe lentement la cuve et on lit de temps en temps les températures données par les deux instruments. On trace ensuite une courbe donnant la différence entre les deux séries de valeurs.

Quand on fait les mesures d'absorption, on laisse d'abord la température prendre une valeur donnée bien stable, et on mesure la température à l'extérieur, comme on l'a indiqué plus haut. La vraie température, celle qui correspond à l'intérieur de la cuve, se déduit de la courbe d'étalonnage précédente.

De cette manière nous avons évité le montage d'un bouchon nécessaire à l'introduction d'un thermomètre ou d'un couple thermoélectrique ce qui aurait amené des difficultés supplémentaires de construction.

Cette façon de mesurer la température nous a donné complète satisfaction, l'erreur commise étant au maximum de 2 à 3 degrés.

3. — Comparaison entre les spectromètres à cellule photo-résistante et à plaque photographique.

Nous voulons faire la comparaison entre les deux méthodes d'investigation dans le proche infrarouge qui utilisent : 1° l'appareil mis au point par Freymann et perfectionné depuis par l'enregistrement automatique ; 2° un spectromètre à réseau et à plaque photographique.

L'optique de ce dernier est constitué par des lentilles spécialement corrigées pour la région spectrale allant de 6 000 Å jusqu'à 15 000 Å. Elles ont 100 cm. de focale et l'ouverture de $f/10$. On emploie un réseau de 580 traits au millimètre et 8 × 10 cm. de partie rayée. Le spectromètre donne 16 Å au millimètre dans le spectre du premier ordre. Les plaques photographiques employées sont des Eastman Kodak qu'on hypersensibilise à l'aide d'une solution d'ammoniaque par la méthode habituelle.

On a étudié ainsi quelques spectres, parmi lesquels le chloroforme et l'alcool amylique tertiaire qui ont des bandes très étroites vers 1 μ .

Avantages et inconvénients des deux méthodes. — On sait que la méthode photographique permet de faire des mesures quantitatives d'absorption. Si cette mesure est déjà assez malaisée dans le visible elle devient difficile dans l'infrarouge à cause de l'hypersensibilisation des plaques. Aussi pour déterminer quantitativement l'absorption d'une substance qui possède plusieurs bandes d'intensités très différentes, il faut faire beaucoup de poses, sans compter les essais préliminaires qui fixent le temps de pose convenable. Pour explorer une certaine région spectrale, il faut relativement beaucoup de temps. On comprendra mieux l'importance de cet inconvénient en se rappelant que le spectre de substances telles que les alcools, acides, etc., change beaucoup avec la température, l'état d'agrégation, sans préjudice du fait que certaines substances ne peuvent subsister longtemps sans se décomposer. Il ne faut pas oublier que les clichés une fois obtenus, il faut encore les passer au microphotomètre pour avoir des renseignements précis sur le spectre.

Toute cette série d'inconvénients devient très embarrassante lorsqu'on veut étudier un grand nombre de substances.

Avec l'appareil à cellule photorésistante on obtient un enregistrement complet de $8600 \text{ \AA}$ à $11600 \text{ \AA}$ ($3000 \text{ \AA}$) en 20 minutes environ et les bandes apparaissent à la fois, aussi bien les plus intenses que celles qui se traduisent par de simples points d'inflexion sur la courbe ; grâce à l'enregistrement automatique, tous les détails sont reproduits avec certitude. A titre d'exemple nous donnons le spectre du benzène vers 1μ sous 70 cm. (fig. 4). Nous avons répété l'enregistrement de ce spectre une dizaine de fois et il est apparu toujours avec tous les détails qu'on voit sur la figure. Néanmoins, un inconvénient de ce dernier spectromètre réside dans le fait qu'on ne peut pas faire des mesures absolues sur les coefficients d'absorption, parce que l'amplification n'est pas linéaire. On commet des erreurs sur l'intensité allant jusqu'à 10 0/0. En somme, notre appareil à cellule s'est mon-

tré tout à fait commode pour mesurer la position des bandes et avoir rapidement des renseignements sur le domaine spectral étudié, mais il ne permet pas encore ⁽¹⁾ d'effectuer des mesures absolues d'intensité, ni d'étudier la structure fine de rotation.

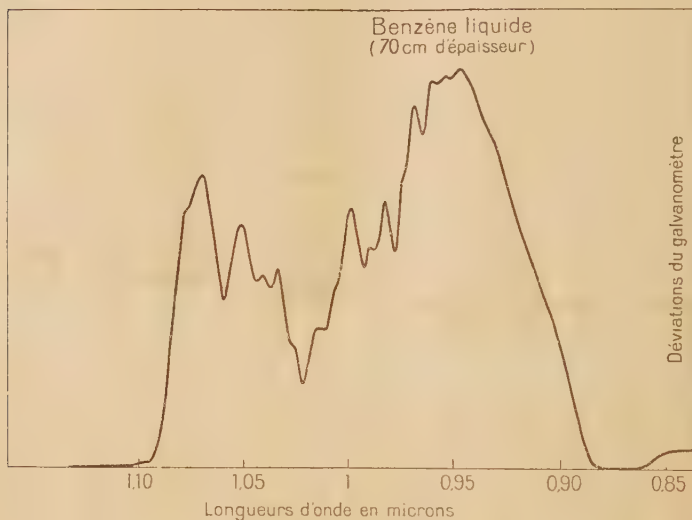


Fig. 4.

Par contre, le spectromètre à plaque photographique présente l'avantage que l'on peut étudier la structure fine rotationnelle et que les plaques photographiques sont sensibles dans une région spectrale beaucoup plus étendue.

(¹) Notons que ces mesures sont possibles, car on peut étalonner le spectromètre à l'aide d'un système de nicols, ceux-ci servant à réduire l'intensité du faisceau incident à une fraction voulue. Mais, ce dispositif conduirait à une grande perte d'énergie.

DEUXIÈME PARTIE

Résultats expérimentaux (6).

Introduction. — Dans notre travail nous avons été aidé notamment par le fait suivant : l'absorption produite par le groupement OH est intense et l'est plus que celle d'autres groupements ayant des bandes caractéristiques dans cette région ; cette différence d'activité est particulièrement nette dans l'état de vapeur.

Pour le montrer nous avons représenté sur la figure 5 la transmission de l'alcool méthylique à l'état liquide et à l'état de vapeur ⁽¹⁾. On voit que *pour le liquide* sous 5 cm. d'épaisseur on trouve tant des bandes (CH) (1) qu'une bande OH et que cette dernière est moins intense que les premières ; d'autre part, l'absorption générale est grande.

Pour la vapeur. — (100 cm. épaisseur, pression atmosphérique), on ne voit qu'une seule bande très intense et fine que nous avons été conduit à attribuer à la présence de l'oxhydrile : les autres bandes (CH) ne sont pas marquées dans les conditions expérimentales indiquées ci-dessus. On verra plus loin que le rapport entre le coefficient d'extinction correspondant à l'état liquide (K_1) et à l'état de vapeur (K_2) est de $\frac{K_1}{K_2} = 0,02$ environ, pour le maximum de la bande (OH).

⁽¹⁾ La courbe *a* correspond au liquide sous 5 cm. d'épaisseur ; la courbe *b* à la vapeur à la pression atmosphérique et 100 cm. d'épaisseur. Pour cette colonne et cette pression on a une quantité de substance correspondant à une couche de liquide de 0 cm. 22 d'épaisseur.

Quant à l'attribution de cette dernière bande, nous croyons qu'elle ne fait aucun doute. En effet, elle apparaît toujours pour les substances à l'état de vapeur quand on introduit des groupements OH dans la molécule. On la retrouve pour les substances les plus diverses comme : acides, alcools (primaires, secondaires, tertiaires), le phénol et ses dérivés. Par contre, nous ne l'avons jamais trouvée dans le spectre des

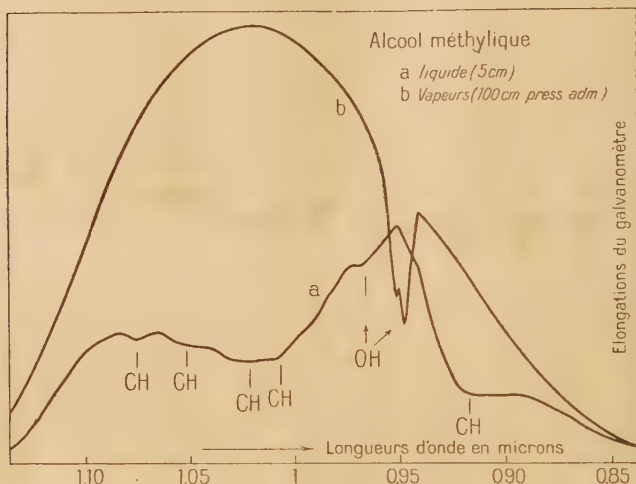


Fig. 5.

corps apparentés à ceux cités plus haut, qui n'ont pas de OH dans leur molécule; citons par exemple : les éthers-oxydes, les éthers-sels, les hydrocarbures, etc... Dans une récente note (5) M. Freymann et R. Freymann ont montré qu'elle

existe aussi pour les oximes : $\left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{N} - \text{O} - \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \end{array} \right)$.

Nous croyons que tous ces faits justifient la dénomination de « bande OH » que nous lui conservons. On sait, en effet, que ces derniers temps on a été incliné à nier l'existence de bandes correspondant à la vibration des groupements à

l'intérieur de la molécule et on admet plutôt des fréquences engageant la molécule entière dans la vibration.

On voit que nos expériences confirment l'existence des vibrations caractéristiques des groupements, tout au moins en ce qui concerne leur présence dans le proche infra-rouge ⁽¹⁾.

Dans le présent chapitre nous allons exposer nos résultats concernant l'étude de la position et de l'intensité de la bande OH :

1° Dans les alcools, acides ou phénols, à l'état *liquide*.

2° A l'état *dissous* (en fonction de la concentration et de la température).

3° A l'état de *vapeur*.

4° Dans quelques alcools, en passant d'une façon continue, par le point critique, de l'état liquide à l'état de vapeur.

Résultats obtenus. A. *Position.*

Sur les figures (6 et 7) sont représentées schématiquement (en traits pleins) les positions des bandes OH pour les alcools, les phénols et les acides à l'état de vapeur. Nous avons ajouté sur la même figure (en pointillé) la position des bandes à l'état liquide soit d'après les résultats du travail de Freymann (1), que nous avons vérifiés ultérieurement, à l'aide du spectromètre enregistreur, soit d'après nos recherches personnelles.

I. LIQUIDES (à la température ordinaire).

On voit sur la figure que, exception faite des alcools contenant des doubles liaisons dans leur molécule, la position de la bande OH est la même pour tous les alcools primaires.

(1) Voir aussi à ce sujet les mémoires de Lecomte (18), Mecke (7), (8), Freymann (1), Bloch et Errera (10), Errera (11), Stansfeld (9), Ganz (21), etc...

alcools tertiaires, la bande OH est déplacée également vers les grandes longueurs d'onde.

En ce qui concerne les acides, ils ne présentent sensiblement pas de bande OH à la température ordinaire et c'est seulement en élevant la température de quelques dizaines de degrés que nous avons observé son apparition : elle est fortement déplacée vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux alcools.

Formule	10000 Å	9500 Å	9000 Å
CH^3OH			
CHOOH			
CH^3-COOH			
$\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{COOH}$			
$\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} > \text{CH}-\text{COOH}$			
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^4-\text{COOH}$			
$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^5-\text{COOH}$			
$\text{C}^6\text{H}^3\text{COOH}$			
$\text{C}^6\text{H}^3\text{OH}$			
$m \text{ C}^6\text{H}^3(\text{OH})^2$		50% 10%	
$o \text{ C}^6\text{H}^3\text{Cl}_2\text{OH}$			
$p \text{ C}^6\text{H}^3\text{Cl}_2\text{OH}$			

Fig. 7. — Tableau des bandes OH des acides du phénol et ses dérivés.

II. SOLUTIONS

Notre étude concernant la bande OH pour les substances dissoutes a trait surtout au phénol et aux alcools butylique et amylique tertiaires ; elle complète de cette façon l'étude faite par Freymann sur la même bande d'autres alcools.

Nous avons dissous le phénol dans deux catégories de solvants non polaires (sans moment électrique permanent) : avec et sans doubles liaisons ($\text{C}=\text{C}$) dans leurs molécules ; à différentes concentrations et en fonction de la température.

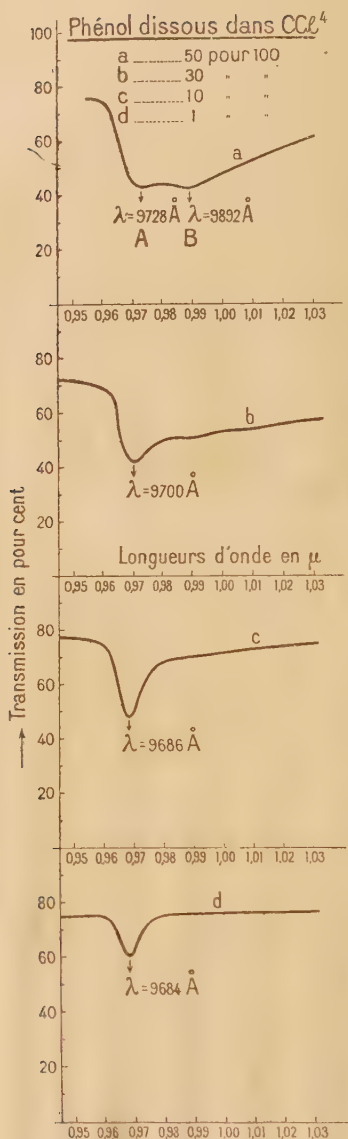


Fig. 8.

1. Solvant: CCl_4 (sans double liaison, moment permanent nul). — a) A différentes concentrations (fig. 8). — Disons d'abord que le phénol pur, fondu, a une bande large dont le maximum se trouve (pour la température de 63°C.) vers $9853 \text{ \AA}$. Il est difficile toutefois de dire si elle est double.

Dès qu'on dissout le phénol dans CCl_4 (qui n'a aucune bande dans cette région spectrale), il apparaît nettement deux maxima (A et B) situés pour une teneur en poids de 50 o/o à $\lambda_A = 9728 \text{ \AA}$ et l'autre à $\lambda_B = 9892 \text{ \AA}$. Par dilution, les intensités de deux composantes changent l'une par rapport à l'autre: le maximum A croît d'intensité, tandis que B diminue jusqu'à ce qu'il disparaisse à une teneur en poids de 10 o/o environ.

La position change également par dilution, tout au moins celle de la composante A; c'est ainsi que lorsque la concentration se modifie de 50 o/o à 1 o/o, la composante A se déplace de $\lambda = 9728 \text{ \AA}$ jusqu'à

$\lambda = 9684\text{\AA}$ soit $44\text{\AA}$ vers les courtes longueurs d'onde. On ne saurait dire si la position du deuxième maximum (B) change aussi, car par dilution il se réduit rapidement à un point d'inflexion de position mal définie.

b) *A différentes températures* (fig. 9). — L'effet de la température sur les solutions de phénol dans CCl_4 a été étudié pour les concentrations suivantes : 50 o/o, 30 o/o, 10 o/o et 1 o/o. L'élévation de la température produit un effet semblable à celui de la dilution : la composante B croît en intensité tandis que l'autre diminue sensiblement, sans toutefois disparaître complètement. Notons également que B se resserre en même temps du côté des grandes longueurs d'onde.

2. Solvant : C_6H_6 (solvant avec 3 doubles liaisons ; moment électrique nul) (fig. 10). — En solution benzénique les deux composantes de la bande OH sont moins bien séparées ; elles existent néanmoins. Contrairement au cas précédent, les deux composantes conservent à peu près la même intensité jusqu'à des concentrations très faibles (moins de 1 o/o).

Aussi l'effet de la température est moins visible ici ; il semble que la composante A augmente plus en intensité que la composante B, mais on ne saurait dire s'il y a un déplacement.

3. Etant donné les résultats précédents, nous avons été conduit à nous demander si la composante B ne serait pas due à la présence de doubles liaisons des molécules avoisinantes ; nous avons alors été amené à faire les expériences suivantes : nous avons ajouté du benzène ou d'autres substances contenant des doubles liaisons (comme : naphthalène, cyclohexène) dans des solutions à 10 o/o de phénol dans CCl_4 où la composante B n'existe pas : Le résultat a été de la faire apparaître. Disons aussi que pour la même quantité de C_6H_6 ou $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$ ajoutée, la composante B est mieux marquée dans le dernier cas. En ajoutant, par contre, des sub-

La bande OH du phénol
dissous dans CCl_4 (50 o/o)
à différentes températures.

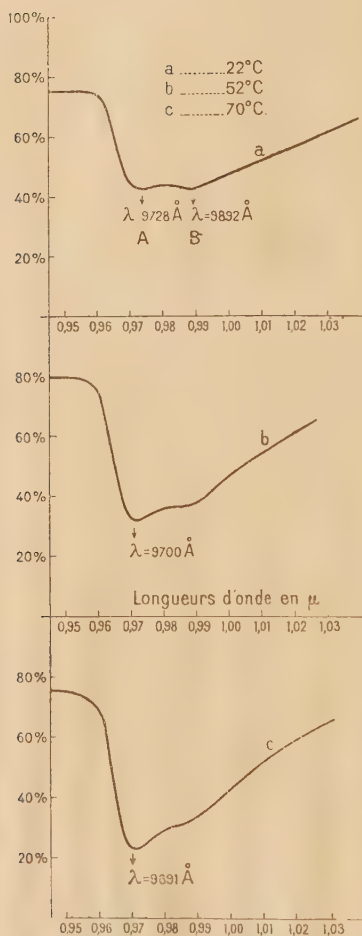


Fig. 9.

La bande OH du phénol
dissous dans le benzène
à différentes concentrations.

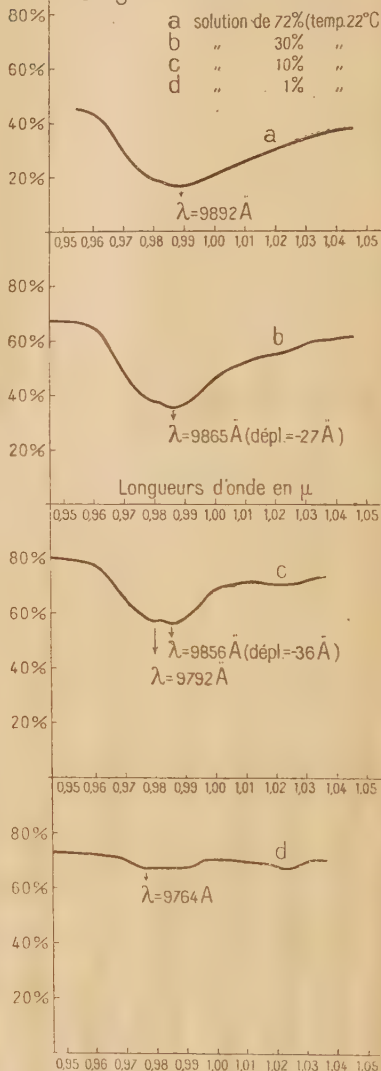


Fig. 10.

stances ne contenant pas de doubles liaisons⁽¹⁾ telles que le cyclohexane ou décahydronaphtalène, la composante B n'apparaît pas, même pour des quantités de substances ajoutées supérieures au cas précédent.

Nous avons voulu savoir si la bande OH des autres alcools

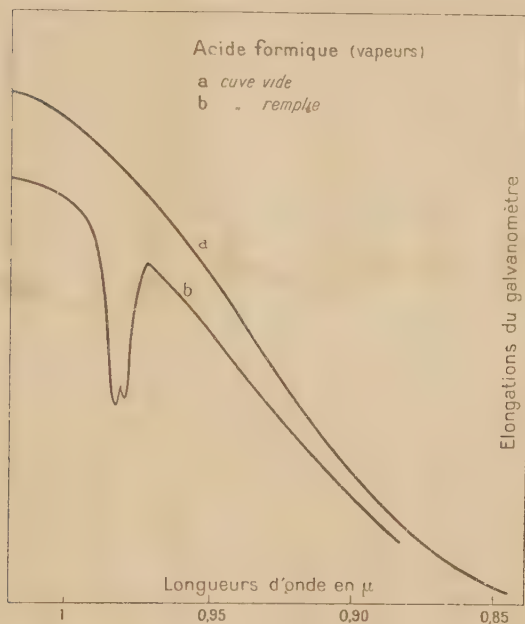


Fig. II a.

ne se comporte pas de la même façon. Dans ce but nous avons choisi les alcools tertiaires : butylique et amylique, qui ont des bandes OH très bien marquées.

En ajoutant du benzène à ces alcools, nous avons vu apparaître une nouvelle bande située vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la première et dont l'intensité croît avec la quantité de benzène ajoutée. A retenir que le benzène n'a

(1) Même remarque que sur la page 22.

pas, sous cette épaisseur de 2 à 4 cm., de bande notable dans cette région spectrale (voir à ce sujet le mémoire de Freymann et Naherniac, *J. de Phys.*, 5, 1934, 75). Il semble donc qu'on soit en présence d'un phénomène plus général concernant tout au moins la bande OH des alcools.

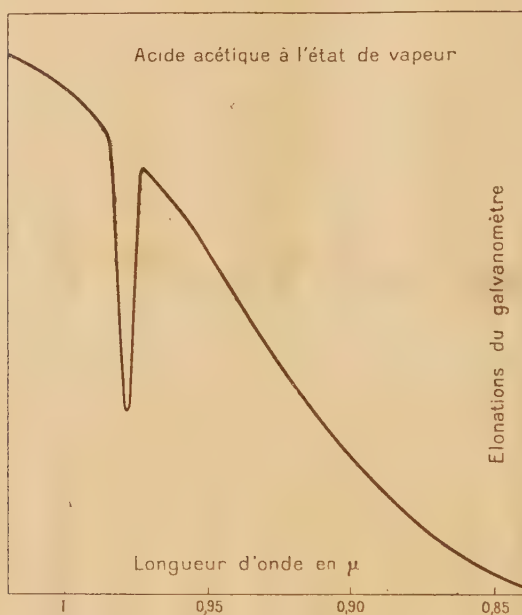


Fig. 11 b.

Nous ajouterons que Freymann a observé des déplacements vers les grandes longueurs d'onde de la bande OH des alcools saturés (bande qui est peu intense à la température ordinaire et par suite moins bien définie), en les diluant dans C^6H^6 . Il est vraisemblable que ce déplacement était dû à l'apparition d'une nouvelle composante comme dans les cas ci-dessus décrits du phénol et des alcools tertiaires.

III. VAPEURS (alcools et glycols)

La plupart des alcools ont, à l'état de vapeur, une bande avec deux maxima, à l'exception des alcools tertiaires, du phénol et de ses dérivés. Dans certains cas (alcool propylique,

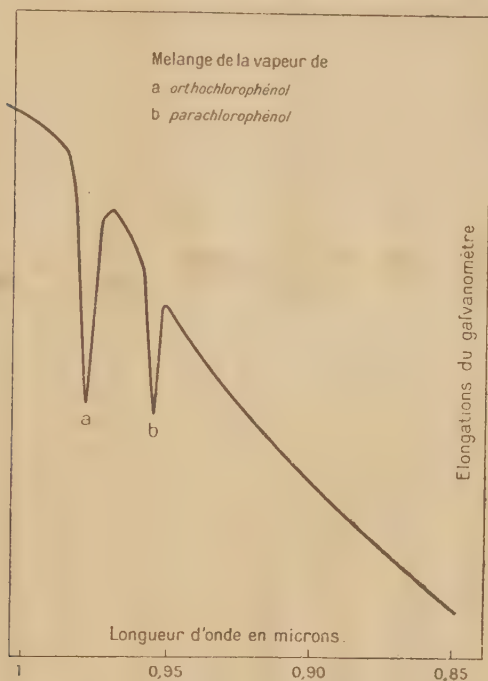


Fig. 12.

isobutylique, alcool méthylique) les deux maxima sont bien distincts et possèdent à peu près la même intensité. Nous avons pris dans ce cas la moyenne de leurs longueurs d'onde pour le calcul des déplacements de la bande. Pour les autres alcools, les deux composantes n'ont pas la même intensité et souvent l'une d'elles est assez mal définie et se réduit à un point d'inflexion. Aussi avons-nous marqué sur la figure (6)

la position des bandes à l'aide de traits dont la hauteur donne une idée de l'intensité relative des composantes.

Nous avons également adjoint aux Tableaux I et II des positions, une rubrique indiquant les erreurs probables sur la position des bandes, erreurs qui proviennent de leur largeur plus ou moins grande.

Notons aussi que pour une même substance nous avons effectué plusieurs enregistrements et la valeur de la position donnée représente la moyenne des résultats obtenus. On remarquera que pour toutes les substances étudiées, la bande OH correspondant à l'état de vapeur a toujours une longueur d'onde plus courte que dans l'état liquide. Ces résultats sont en accord avec une étude de Stansfeld, relative à un autre harmonique de la bande OH, située vers $1,55 \mu$, étude qui a porté sur les alcools méthylique et éthylique et les acides : formique et acétique.

Le changement de position de la bande, lorsqu'on monte dans la série homologue des alcools primaires, est tout à fait remarquable. Cette bande se déplace vers les grandes longueurs d'onde en tendant asymptotiquement vers une position limite, de sorte que sa position devient rapidement constante aux erreurs d'expériences près.

On notera aussi que, pour les alcools primaires à chaîne ramifiée, il y a un petit retour de la bande vers les courtes longueurs d'onde.

Quant aux alcools secondaires, la bande est nettement déplacée vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux alcools primaires et ce fait s'accuse encore plus avec les alcools tertiaires.

On a vu que, dans le cas des liquides, la présence de doubles liaisons amène des déplacements importants de la bande OH. En ce qui concerne la vapeur, cette influence, quoique nette, reste toutefois moins forte. C'est ainsi que le déplacement est de $20 \text{ \AA}$ pour l'alcool benzylique à l'état de

TABLEAU I

Formule de la substance	Liquides	Vapeurs		Erreur probable pour λ_1 et λ_2 en Å		Déplacement des maxima $\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2}$
	λ en Å ν en cm^{-1}	λ_1 et λ_2 en Å	ν_1 et ν_2 en cm^{-1}	ϵ_1	ϵ_2	
CH^3OH	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \ 9 \ 631 \\ \nu \ 10 \ 383 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 472 \\ \lambda_2 \ 9 \ 502 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 557 \\ \nu_2 \ 10 \ 524 \end{array} \right.$	± 3	± 3	141
$\text{CH}^3\text{CH}^2\text{OH}$	»	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 497 \\ \lambda_2 \ 9 \ 535 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 529 \\ \nu_2 \ 10 \ 488 \end{array} \right.$	± 5	± 5	114
$\text{CH}^3(\text{CH}^2)^2\text{OH}$	»	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 517 \\ \lambda_2 \ 9 \ 564 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 508 \\ \nu_2 \ 10 \ 456 \end{array} \right.$	± 5	± 5	89,5
$\text{CH}^3(\text{CH}^2)^3\text{OH}$	»	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 517 \\ \lambda_2 \ 9 \ 564 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 508 \\ \nu_2 \ 10 \ 456 \end{array} \right.$	± 3	± 3	89,5
$\text{CH}^3(\text{CH}^3)^7\text{OH}$	»	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 523 \\ \lambda_2 \ 9 \ 562 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 501 \\ \nu_2 \ 10 \ 458 \end{array} \right.$	± 5	± 8	87,5
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{CH} - \text{CH}^2\text{OH}$	»	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 504 \\ \lambda_2 \ 9 \ 549 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 522 \\ \nu_2 \ 10 \ 472 \end{array} \right.$	± 5	± 10	103,5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} - (\text{CH}^3)^2\text{OH}$	»	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 508 \\ \lambda_2 \ 9 \ 556 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 518 \\ \nu_2 \ 10 \ 464 \end{array} \right.$	± 3	± 7	98
$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2\text{OH}$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \ 9 \ 683 \\ \nu \ 10 \ 327 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 530 \\ \lambda_2 \ 9 \ 566 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 493 \\ \nu_2 \ 10 \ 454 \end{array} \right.$	± 7	± 4	135
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \ 9 \ 778 \\ \nu \ 10 \ 227 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 536 \\ \lambda_2 \ 9 \ 585 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 487 \\ \nu_2 \ 10 \ 423 \end{array} \right.$	± 8	± 3	217,5
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \ 9 \ 635 \\ \nu \ 10 \ 379 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 551 \\ \lambda_2 \ 9 \ 601 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 470 \\ \nu_2 \ 10 \ 415 \end{array} \right.$	± 4	± 7	60
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - (\text{CH}_2)^5 - \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}^3 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \ 9 \ 633 \\ \nu \ 10 \ 381 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 564 \\ \lambda_2 \ 9 \ 620 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 456 \\ \nu_2 \ 10 \ 395 \end{array} \right.$	± 3	± 7	41
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \quad \quad \text{CH}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^3 \quad \quad \text{OH} \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \ 9 \ 672 \\ \nu \ 10 \ 339 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 601 \\ \lambda_2 \quad - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 415 \\ \nu_2 \quad - \end{array} \right.$	± 3	—	71
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \quad \quad \text{CH}^2 - \text{CH}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^3 \quad \quad \text{OH} \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \ 9 \ 677 \\ \nu \ 10 \ 334 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 603 \\ \lambda_2 \quad - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 412 \\ \nu_2 \quad - \end{array} \right.$	± 3	—	74
$\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} - \text{OH}$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \ 9 \ 666 \\ \nu \ 10 \ 346 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 580 \\ \lambda_2 \ 9 \ 630 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 438 \\ \nu_2 \ 10 \ 384 \end{array} \right.$	± 3	± 15	86
$\begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{CH}^2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$		$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \ 9 \ 500 \\ \lambda_2 \ 9 \ 570 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \ 10 \ 526 \\ \nu_2 \ 10 \ 449 \end{array} \right.$	± 10	± 10	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$		vers 9 530	$\nu \ 10 \ 474$			

TABLEAU II

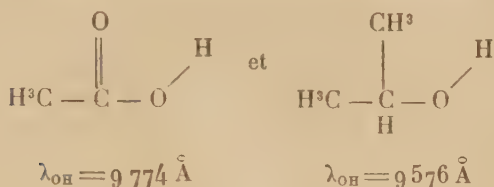
Formule	Liquide		Vapeur		Erreur probable pour λ en Å		Déplacement des maxima $\lambda_L - \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$
	λ en Å	ν en cm^{-1}	λ en Å	ν en cm^{-1}	ϵ_1	ϵ_2	
CHOOH	9 895	10 106	9 781	10 224	4	3	121
CH ³ — COOH			9 817	10 186	3	—	
CH ³ — CH ² — COOH			9 774	10 231	3	—	
CH ³ } CH — COOH .			9 771	10 234	3	—	
CH ₃ } CH — COOH .	9 863	10 139	9 785	10 220	3	—	68
CH ³ — (CH ²) ⁴ — COOH			9 795	10 209	3	—	
CH ³ — (CH ²) ⁵ — COOH			9 782	10 223	3	—	
C ₆ H ₅ COOH	9 853	10 149	9 756	10 250	3	—	291
C ₆ H ₅ OH			9 562	10 458	3	—	
<i>m.</i> C ₆ H ₄ (OH) ₂			9 577	10 442	3	15	
<i>o.</i> C ₆ H ₄ ClOH			9 673	10 338	3	—	
<i>p.</i> C ₆ H ₄ ClOH	9 964	10 035	9 810	10 194	3	—	154
	9 731	10 276	9 570	10 449	3	—	161

vapeur et de 147 Å pour le liquide, par rapport à la bande correspondant aux alcools primaires saturés.

Le glycol éthylénique ainsi que la glycérine ont des bandes larges avec plusieurs maxima ; il est donc difficile de les comparer avec les bandes des autres substances ; l'aspect de leurs bandes ressemblant assez à celui de l'eau à l'état de vapeur.

Acides et phénols. — La bande correspondant aux acides à l'état de vapeur est fortement déplacée vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux alcools ; ce déplacement est de 330 Å si l'on compare les deux substances : acide formique et alcool méthylique. On peut faire aussi une autre comparaison, en considérant successivement un acide et un alcool de

même masse et de configuration semblable, par exemple : l'acide acétique et l'alcool propylique secondaire :



Le déplacement est de 200 Å environ.

Quand on monte dans la série homologue des acides la bande se déplace d'abord vers les courtes longueurs d'onde — contrairement à ce qui se passe dans le cas des alcools — pour revenir ensuite légèrement vers les grandes longueurs d'onde. Retenons le fait que les doubles liaisons semblent avoir ici un effet contraire à celui observé pour les alcools, c'est-à-dire que la bande OH se déplace vers les courtes longueurs d'onde. Elle est pour l'acide heptylique (normal) à 9 782 Å et pour l'acide benzoïque à 9 756 Å, soit un déplacement de 26 Å.

Phénols halogénés. — Nous rapprocherons de ces résultats ceux que nous avons obtenus pour les phénols halogénés, ce rapprochement étant nécessaire en vue d'une interprétation commune que nous donnerons plus loin. Tandis que le phénol à l'état de vapeur présente la bande OH à 9 562 Å, elle est fortement déplacée vers les grandes longueurs d'onde, quand on passe au dérivé chloré en position ortho $\lambda = 9\,810 \text{ \AA}$; pour le dérivé en para elle est à $\lambda = 9\,570 \text{ \AA}$. Il y a donc entre les deux dérivés chlorés un déplacement de 240 Å, du même ordre de grandeur que lorsqu'on passe des alcools aux acides. Sur la figure 11 a et 11 b nous donnons l'enregistrement du spectre des acides formique et acétique.

Déplacements subis par les bandes lors du passage de l'état liquide à l'état de vapeur. — Nous avons introduit dans le

Tableau I une colonne indiquant le déplacement des bandes lorsqu'on passe de l'état liquide à l'état de vapeur.

On voit que pour les substances possédant des doubles liaisons dans leur molécule, la bande OH subit le plus grand déplacement ; ainsi viennent par ordre décroissant : le phénol avec $291 \text{ \AA}$, l'alcool benzylique avec $218 \text{ \AA}$ et l'alcool allylique avec $153 \text{ \AA}$. Quand on monte dans la série homologue des alcools primaires le déplacement diminue de 141 à $114 \text{ \AA}$ pour arriver à partir du troisième terme à une valeur constante de 90 ou $88 \text{ \AA}$. Il est un peu plus grand pour les alcools à chaîne ramifiée et devient plus petit (60 à $40 \text{ \AA}$) pour les alcools tertiaires et pour les secondaires.

L'erreur commise dans l'évaluation du déplacement est, bien entendu, d'autant plus grande que les bandes sont moins bien définies.

B. Intensité.

En ce qui concerne la mesure des intensités dans la partie du spectre que nous avons examinée, nous avons vu que le spectromètre à cellule photorésistante ne permet pas de faire des mesures absolues (quantitatives), c'est pourquoi nous nous bornerons à des résultats qualitatifs.

Les liquides (à la température ordinaire). — Nous donnons dans la figure 13 trois enregistrements du spectre des alcools amyliques : primaire, secondaire et tertiaire. Ils ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales. Les trois alcools isomères ayant à peu près les mêmes densités, on a donc pour des épaisseurs égales de liquide, un nombre égal des molécules et par conséquent l'intensité de l'absorption au maximum de la bande devrait être égale.

On observe pourtant, que la bande OH croît en intensité, lorsqu'on passe du premier au deuxième et au troisième.

Les *phénols* ont des bandes beaucoup plus intenses que les

alcools (on arrive jusqu'à 80 o/o d'absorption pour 5 cm. d'épaisseur).

Les *acides* ne possèdent pas de bande OH à la température ordinaire ⁽¹⁾, mais ils ont une grande absorption générale et

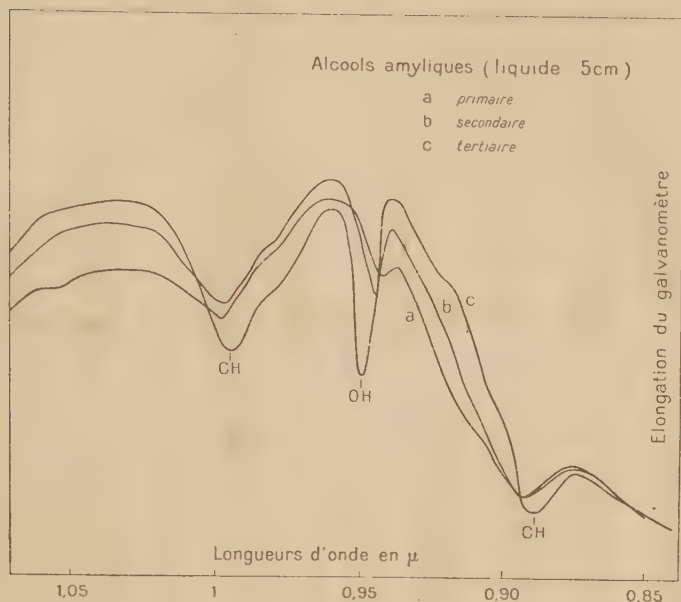


Fig. 13.

ce n'est que par élévation de la température que la bande apparaît.

L'eau et les glycols (*y compris la glycérine*) ont des bandes OH très larges et intenses, aussi l'absorption générale y est-elle grande.

Vapeurs. — A l'état de vapeur, tant les acides que les alcools, les glycolse et les phénols présentent une absorption

⁽¹⁾ Roth (12) et Sappenfield (49) ne trouvant pas de bande OH vers 1,55 μ , concluent à l'absence de l'oxydride dans la molécule des acides. L'absence de la bande est d'ailleurs explicable, étant donné que leurs travaux se rapportent uniquement à l'état liquide.

négligeable hors de la bande OH alors qu'à l'endroit de la bande ils deviennent au moins 100 fois plus absorbants que les liquides à la température ordinaire (voir aussi les figures).

Nous indiquerons, par un calcul approximatif, l'ordre de grandeur des coefficients d'extinction moléculaire (K) pour le maximum de la bande OH lors du passage de l'état liquide à l'état de vapeur.

Dans ce but nous emploierons la formule de Beer qui donne l'intensité absorbée en fonction de la concentration et nous admettrons sa validité pour les alcools.

Si on se rapporte à l'alcool éthylique, on a *pour l'état liquide* : $J_1 = J_0 e^{-K_1 C_1 l_1}$ où : $\frac{J_1}{J_0} = 0,50$ (la transmission pour le maximum de la bande) ; $l_1 = 5$ cm. ; $c_1 = \frac{1\,000 \cdot d_{20}}{46}$
 $d_{20} = 0,789$ (densité à 20° C. par rapport à l'eau à 4° C.).

Pour l'état de vapeur. — On a : $J_2 = J_0 e^{-K_2 C_2 l_2}$ où : $\frac{J_2}{J_0} = 0,23$ (pour le maximum de la bande) ; $l_2 = 100$ cm. ; $c_2 = \frac{1\,000 \cdot s_{80}}{46}$; $s_{80} = 0,00174$ (densité de la vapeur par rapport à celle de l'eau à 4° C.).

Le calcul donne pour le rapport $\frac{K_1}{K_2} = 0,02$. Ceci veut dire qu'à l'état liquide 2 o/o seulement des molécules ont une fréquence correspondant au maximum de la bande (1).

IV. — EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA POSITION DES BANDES OH DANS L'INFRAROUGE.

Nous avons vu que lorsqu'on passe de l'état liquide à l'état de vapeur, la bande OH des alcools et des acides subit un déplacement brusque vers les courtes longueurs d'onde. La

(1) Le reste (98 o/o) doit correspondre à des fréquences qui s'étalent sur un grand domaine spectral (plus de 1 000 Å), d'où la grande absorption générale observée dans les substances contenant des OH (voir p. 59).

grandeur du déplacement dépend, comme nous l'avons montré, de la nature du corps étudié. Il a été observé non seulement dans notre région spectrale, mais aussi pour certaines bandes de plus grandes longueurs d'onde, des alcools, des acides et de l'eau, ces bandes ont été attribuées par les auteurs à la présence de OH.

C'est à Dreisch (14) qu'on doit pour la première fois l'étude de ce phénomène pour les bandes de l'eau entre $1\ \mu$ et $2,7\ \mu$. Depuis lors, ces études se sont multipliées. Collins (13) étudiant l'eau entre 0 et 95° a observé un déplacement de certaines bandes vers les courtes longueurs d'ondes; le sens de ce déplacement est donc le même que celui de notre cas. Toutefois, malgré ce déplacement dû à l'échauffement du liquide, il persiste encore une discontinuité importante entre les positions des bandes pour l'eau à 95° et pour la vapeur à 100° .

On peut représenter schématiquement ce phénomène de la façon suivante :

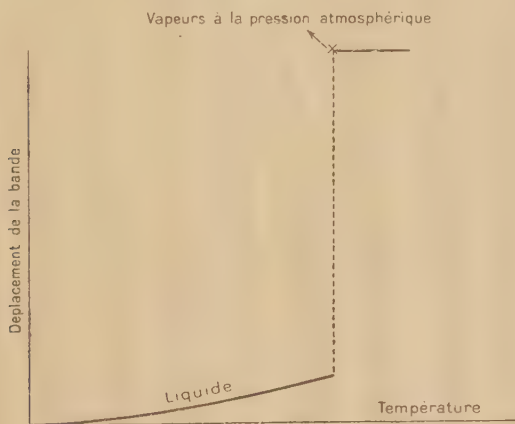


Fig. 14.

On porte en abscisses les températures, en ordonnées le déplacement. Quand on chauffe le liquide, on observe ou

non, un déplacement vers les courtes longueurs d'onde, selon la nature du corps étudié et la dispersion de l'appareil employé; l'orsqu'on passe ensuite à l'état de vapeur, la bande subit un déplacement brusque vers les courtes longueurs d'onde (1).

C'est ainsi que, Freymann (1) en étudiant les alcools jusqu'à la température d'ébullition a observé pour les alcools allylique et benzylique un déplacement linéaire de la bande OH ($0,96 \mu$) de $50 \text{ \AA}$ et $150 \text{ \AA}$, tandis que pour les autres alcools, il n'observe pas de déplacement.

Ganz (21) étudie l'absorption, entre $0,70 \mu$ et $0,95 \mu$ des premiers quatre alcools, en fonction de la température, et ne signale aucun déplacement des bandes ($0,75 \mu$, $0,82 \mu$, $0,915 \mu$). L'auteur emploie un spectrographe à prisme.

Signalons également à ce sujet, le travail de Bloch et Errera (10) qui ont observé pour quelques alcools des déplacements de la bande OH vers $1,55 \mu$.

Nos mesures (6) ont été faites sur le phénol pur fondu ou en solution dans CCl_4 et C_6H_6 . On a vu que l'élévation de la température pour le phénol dissous, amène des déplacements de la bande OH vers les courtes longueurs d'onde, tout au moins pour l'une des deux composantes.

En ce qui concerne le phénol pur, fondu, quand la température s'élève de 63°C. à 140°C. , le maximum de la bande se déplace de $\lambda = 9853 \text{ \AA}$, à $\lambda = 9776 \text{ \AA}$, soit de $77 \text{ \AA}$ environ vers les courtes longueurs d'onde. On voit que nous sommes en accord en ce qui concerne le sens du déplacement avec nos prédécesseurs.

Soulignons que toutes ces recherches se bornent à des

(1) En étudiant l'absorption de plusieurs hydrocarbures et de leurs dérivés halogénés, Mecke et Vierlig (8) signalent, pour la bande CH de $0,92 \mu$, un petit déplacement vers les courtes longueurs d'onde, lorsqu'on passe de l'état liquide à l'état de vapeur. Le sens du déplacement est par conséquent le même que celui observé pour le bandes OH.

températures inférieures à la température d'ébullition et par suite concernent un domaine restreint de température de 40° à 100°.

Il n'existe pas, jusqu'à présent, d'étude systématique sur la manière dont se comportent en fonction de la température ou en fonction de l'état physique (1) (liquide et vapeur), des bandes attribuées à la présence d'autres groupements que OH et CH.

Effet de la température sur la bande OH de 0,96 μ jusqu'au point critique et au-dessus. — La discontinuité observée entre la position de la bande à l'état liquide et à l'état de vapeur, nous a amené à étudier les alcools en fonction de la température jusqu'au-dessus du point critique. Nous avons employé la cuve, dont nous avons donné la description dans un autre Chapitre (voir p. 12).

Notre étude a porté sur les alcools suivants : méthylique, éthylique, propylique, isopropylique et isobutylique. Rappelons que la cuve est construite de façon qu'on puisse étudier soit le liquide soit la vapeur, par simple rotation de la cuve de 180°.

Ces mesures sont faites sous une épaisseur constante de liquide ou de vapeur de 5 cm. ou 2 cm. — d'ailleurs il est compréhensible que l'épaisseur de la couche absorbante n'a pas d'influence sur la position des bandes — tout au moins pour celles qui sont intenses et bien définies ; ce qui est le cas de la bande OH que nous avons étudiée car il n'y avait pas dans le voisinage immédiat d'autres bandes qui auraient pu fausser les mesures.

Les résultats, concernant le changement de position de la

(1) Pour la bande NH, située vers 1 μ , nous citerons les notes de Costeau, Freymann et Naherniac (53) ainsi que celle de Freymann M. et R. et Rumph (20).

bande OH pour un des cinq alcools étudiés, sont représentés sur la figure suivante.

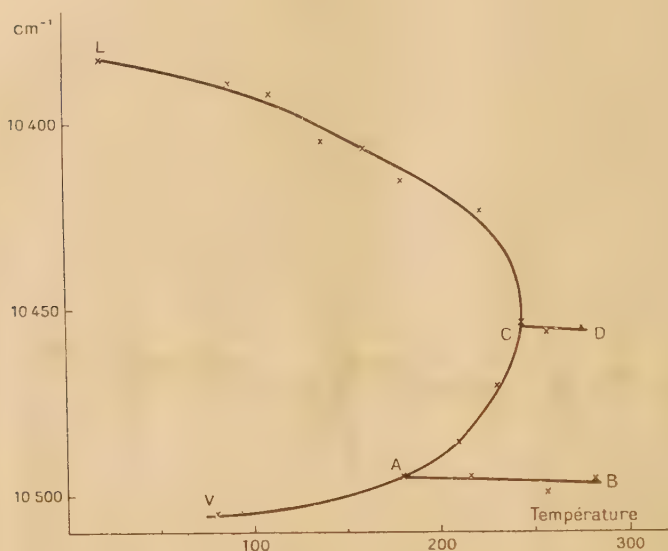


Fig. 15.

En abscisses nous portons la température en degrés centigrades et en ordonnées la position en fréquences.

Nous décomposerons la courbe en traits pleins en trois parties distinctes : si la position de la bande au point critique est en C, la partie de la courbe LC se rapporte alors à la phase liquide, la partie VC à la vapeur et CD au fluide au delà du point critique.

On voit sur la partie LC de la courbe relative au liquide que la bande OH se déplace asymptotiquement vers les courtes longueurs d'onde lorsque la température du liquide s'élève. Freymann n'a pas observé de déplacement parce que ses mesures s'étendaient seulement jusqu'au point d'ébulli-

tion, dans le cas de l'alcool éthylique, par exemple, elles ne dépassaient pas 70° (p. d'ébul. 78°).

La partie VC de la courbe relative à la vapeur montre que la bande se déplace vers les grandes longueurs d'onde (soit le contraire de ce qui se passe pour les liquides) pour se rejoindre au point critique avec la partie LC de la courbe. Au delà du point critique, tout au moins pour un intervalle d'une trentaine de degrés, la position de la bande semble rester constante. Rappelons également que la courbe en traits pleins se rapporte à ce qu'on appelle le remplissage critique (ρ_c).

Le remplissage (ρ) est défini comme la fraction du volume occupé par le liquide à la température ordinaire, par rapport au volume total disponible à l'intérieur de la cuve ($V_t = V_l + V_g$), où V_l est le volume du liquide, V_g le volume occupé par le gaz et V_t le volume total.

On a par définition :

$$\rho = \frac{V_l}{V_t} = \frac{V_l}{V_l + V_g}; \rho_c \text{ est une valeur constante pour un}$$

liquide; pour les alcools : $\rho_c \approx 1/3$.

Si l'on met dans la cuve un volume de liquide tel que l'on ait :

$$\rho_A < \rho_c$$

la position de la bande OH suit alors la courbe VAB (dans la phase vapeur). En d'autres termes, la position de la bande varie jusqu'à ce que le liquide soit complètement passé à l'état de vapeur, pour rester ensuite constante aux erreurs d'expériences près.

Si, par contre, on met dans la cuve un volume de liquide tel qu'on ait $\rho > \rho_c$, la partie CD de la courbe montera vers le haut de la figure.

Autrement dit, la position de la bande varie jusqu'à ce que le volume total soit rempli du liquide et reste ensuite

constante. Alors les deux branches LC et VC sont séparées.

Sur la figure 16 nous avons représenté, à titre de comparaison, la courbe bien connue qui indique la variation de la densité du liquide et de la vapeur jusqu'au point critique (15).

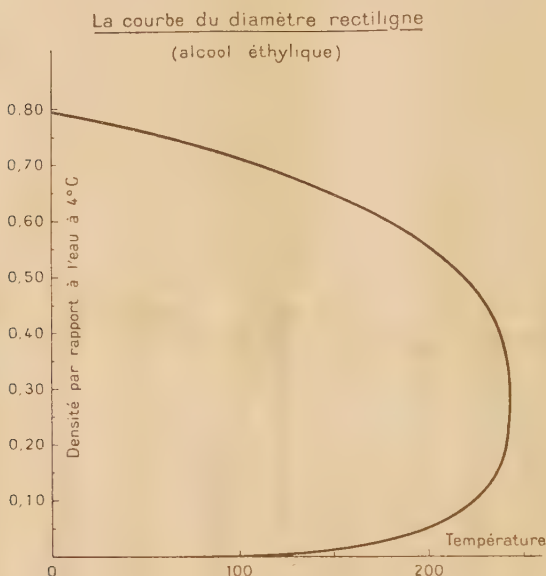


Fig. 16.

On est frappé par la grande similitude entre les deux courbes, ce qui montre de quel côté on doit chercher l'interprétation théorique du phénomène observé.

Nous donnons aussi un Tableau des valeurs qui nous ont servi pour tracer la courbe.

TABLEAU III

*Variation de la position de la bande OH
(alcool éthylique) jusqu'au point critique.*

T° C	λ en Å	ν en cm^{-1}
80	9 519	10 505
180	9 528	10 495
210	9 537	10 486
230	9 550	10 471
243	9 566	10 454
257	9 563	10 457
275	9 564	10 456
222	9 592	10 424
180	9 601	10 416
160	9 609	10 407
138	9 611	10 405
110	9 623	10 392
88	9 626	10 389
20	9 631	10 383
216	9 528	10 495
257	9 524	10 499
292	9 527	10 496

TROISIÈME PARTIE

Interprétation des résultats.

Introduction. — Nous rappellerons que les groupements organiques présentent, tout au moins en ce qui concerne le proche infra-rouge, une ou plusieurs fréquences caractéristiques de vibration. On observe que les bandes attribuables à un groupement ne conservent pas exactement la même position dans le spectre, suivant les divers groupements qui se trouvent dans la molécule, l'état physique, la température, etc...

Différentes hypothèses ont été envisagées pour expliquer ce changement de fréquence, tant dans l'infra-rouge que dans l'effet Raman. Les divers auteurs (4), (18), (33), (17), (51), etc... envisagent, soit l'effet d'associations moléculaires, soit l'effet des moments électriques ou l'influence de la masse des atomes qui constituent la molécule. Magat (19) cherche l'explication de ces phénomènes dans la structure quasi cristalline des liquides et dans les forces intramoléculaires.

Dans ce qui suit nous laisserons de côté la considération de la masse des molécules qui ne paraît pas expliquer les phénomènes que nous avons observés (voir aussi p. 53).

Nous donnerons dans ce qui suit :

Chapitre I. — Un aperçu sur les forces de Van der Waals (forces inter et intramoléculaires) et leur application à l'étude de la variation des positions des bandes dans le proche infra-rouge.

Chapitre II. — Interprétation, en tenant compte de ces forces, des phénomènes observés dans *la phase vapeur* : alcools, acides, phénols.

Chapitre III. — Interprétation, selon les mêmes hypothèses des phénomènes observés dans *la phase liquide* des mêmes substances : largeur ou absence de la bande OH et changement d'aspect du spectre avec la température (jusqu'au point critique) ou avec la dilution, effet des doubles liaisons.

CHAPITRE PREMIER

Influence des forces inter et intramoléculaires sur les fréquences propres d'oscillation. — On sait depuis longtemps qu'entre les molécules d'une substance, si elles sont suffisamment rapprochées, il existe des forces dites *intermoléculaires*. Les chaleurs latentes de fusion, de vaporisation et de dissolution dépendent de ces forces lorsque la substance passe d'un état à un autre.

D'autre part, de nombreuses expériences ont prouvé qu'entre des atomes ou des groupements d'atomes qui ne sont pas reliés directement, mais qui appartiennent à la même molécule, il existe des forces dites *intramoléculaires*. On peut les calculer par exemple en partant de la différence entre les chaleurs de combustion des isomères (22).

Les forces *inter* et *intramoléculaires* sont aussi appelées *forces de Van der Waals*, par distinction avec les forces de valence proprement dites.

Les *forces de valence* étant beaucoup plus grandes que celles de Van der Waals, ce sont *elles* qui détermineront en première approximation les principaux paramètres de la molécule, telle que la distance entre les noyaux directement liés, leur fréquence propre d'oscillation et l'angle entre les valences touchant au même atome.

Si l'influence des forces de Van der Waals est négligeable en ce qui concerne la distance entre deux noyaux directement liés, ces forces peuvent affecter notablement les autres paramètres (grandeurs) tels que l'angle entre les valences, la libre rotation des groupements ou des atomes terminaux (22) et

aussi la fréquence propre d'oscillation ⁽¹⁾. Notre étude s'occupera de ce dernier cas.

Dans ce but nous donnerons d'abord un court aperçu sur les forces de Van der Waals. Ces forces comprennent :

A. — Des forces d'où résulte une attraction :

1. L'interaction entre les moments permanents (de polarité contraire).

2. L'interaction entre les moments permanents et les moments induits.

3. L'effet de dispersion ou l'interaction des électrons en mouvement.

B. — Des forces d'où résulte une répulsion :

1. L'interaction entre les moments permanents (de même polarité).

2. La répulsion par résonance.

Nous faisons l'hypothèse qu'un oscillateur diatomique soumis à des forces du type A, subit une diminution de sa fréquence propre d'oscillation ⁽²⁾ et que s'il est soumis à des forces du type B, il subit une augmentation de fréquence ⁽³⁾.

A. *L'interaction des dipôles.* — Dans un atome à l'état normal, le centre de gravité des charges positives coïncide avec le centre de gravité des charges négatives : il est neutre à l'extérieur. Par contre, si on place un tel atome dans un champ électrique (E), il se polarise et les charges positives

(1) Voir à ce sujet le mémoire de Magat (19).

(2) Notons que Breit et Salant (24) ont calculé à l'aide de la mécanique ondulatoire qu'un oscillateur ayant primitivement une fréquence d'oscillation ν subit une diminution de fréquence quand il est couplé avec une force intermoléculaire. Toutefois le déplacement calculé pour HCl lors du passage de l'état gazeux à l'état liquide est plus petit que celui observé.

Kastler (23), adoptant le point de vue de Breit et Salant, a relié le déplacement de certaines raies Raman à l'existence des dipôles permanents.

Voir aussi à ce sujet, le travail de Allard (25).

(3) Ce dernier cas arrive plus rarement car il y a toujours superposition des forces attractives.

sont déplacées dans un sens, les négatives dans le sens opposé (27). La même chose se passe avec une molécule.

En étudiant la variation de la polarisation électrique en fonction de la température, Debye (27) a émis l'hypothèse que certaines molécules, même lorsqu'elles ne sont pas soumises à l'action d'un champ extérieur, ont une dissymétrie dans la répartition des charges. De telles molécules possèdent un moment électrique permanent et lorsqu'elles sont placées dans un champ, elles tendent à s'orienter de façon que le moment soit parallèle aux lignes de forces.

Le moment électrique est lié à la présence de groupements bien définis dans la molécule (22). C'est ainsi par exemple que tous les alcools, les acides, cétones, etc., ont des moments caractéristiques. Les hydrocarbures ont en général **un moment résultant nul**.

Entre deux ou plusieurs moments, s'ils sont suffisamment rapprochés, on a une interaction électrostatique. L'étude de ce phénomène a fait l'objet de plusieurs mémoires parmi lesquels nous citons ceux de Meyer (26) et de Stuart (22).

L'énergie potentielle de deux dipôles voisins (u_1 et u_2) est donnée en première approximation par la formule :

$$U \propto \pm \frac{u_1 u_2}{r^3}$$

où r est la distance entre les dipôles envisagés. La force y est de nature électrostatique et suivant que les dipôles sont de différente polarité ou semblable, il y a attraction ou répulsion.

C'est ainsi que Meyer a calculé l'interaction entre les dipôles $\overset{+}{C} = \bar{O}$ et $\bar{O} - \overset{+}{H}$ (dans les molécules d'acides) et conclut à une forte attraction. Smyth et ses collaborateurs (28) ont trouvé, d'autre part, entre les moments $\overset{+}{C} - \bar{Cl}$ et $\overset{+}{C} - \bar{Cl}$ du dichloréthane, **une répulsion**. De même Stuart (57) a calculé l'énergie potentielle résultant de la

proximité des différents groupements dans les dérivés di et trisubstitués du benzène.

2. *L'induction.* — On sait qu'en étudiant une solution très étendue d'une même substance polaire dans divers solvants non polaires, on ne trouve pas toujours la même polarisation P . Ce fait est attribué à ce que les molécules non polaires se polarisent plus ou moins sous l'influence des dipôles permanents (27). Tout se passe comme si les dipôles jouaient le rôle d'un champ électrique extérieur.

L'énergie potentielle qui en résulte est donnée par :

$$U_i \propto - \frac{\alpha \cdot E}{r^6}.$$

On voit que l'effet d'induction se réduit en fin de compte à une interaction entre des dipôles ; toutefois le facteur de polarisabilité du milieu intervient aussi : pour une même distance (r) l'effet dû à l'induction est beaucoup plus petit ($U_i \propto \frac{K_i}{r^6}$) que l'effet de dipôles proprement dit ($U_{\text{dip.}} \propto \frac{K}{r^3}$).

Si on a affaire à des molécules à l'état gazeux ayant de grands moments partiels permanents, cas des atomes très voisins appartenant à la même molécule, l'induction peut être remarquable. Il est intéressant de souligner que pour les moments ayant la même polarité l'induction tend à diminuer la répulsion tandis que dans le cas de moments de polarité opposée elle tend à renforcer l'attraction.

3. *L'effet de dispersion* ou l'interaction des électrons en mouvement.

L'expression de l'énergie potentielle due à l'effet de dispersion a été donnée par London (30), puis modifiée par Sletzer et Kirkwood (31) :

$$U_{\text{disp.}} = - \frac{7,07 \cdot 10^{-12} \cdot \alpha^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{n}}{r^6}.$$

Cette formule est valable seulement pour $r^3 \gg \alpha$.

α est la polarisabilité de l'atome et n le nombre des électrons dans la couche extérieure des atomes.

Cette énergie est importante pour les molécules non polaires. Notons aussi que l'énergie due à l'effet de dispersion est toujours négative, c'est-à-dire qu'on a toujours une attraction. Pour la fréquence propre d'oscillation, il en résultera, selon notre hypothèse, un déplacement vers les petites fréquences.

B. *Répulsion par résonance*. — Lorsque les molécules s'approchent par trop l'une de l'autre, il en résulte une très forte interaction entre les électrons ; il y a répulsion et l'énergie potentielle correspondante est donnée par $U = + \frac{K'}{r_n}$ où est plus grand que 6 et croît rapidement avec le nombre d'électrons des atomes envisagés.

La rotation libre des groupements terminaux et les forces de Van der Waals.

L'étude des moments électriques des alcools et des dérivés halogénés du phénol a montré (59, 22) que le groupement $C - O - H$ n'est pas linéaire mais angulaire. L'angle entre les valences $C - O$ et $O - H$ est pour tous les alcools et le phénol de 110° environ. On admet également (26, 22) que le bras OH peut tourner dans certains cas autour de l'axe formé par la liaison $C - O$; la rotation peut être provoquée en fournissant à la molécule une énergie appropriée, par exemple à l'aide de l'agitation thermique.

Lorsqu'on a affaire à un alcool à chaîne droite l'énergie de cette rotation varie en fonction de l'azimut d'une manière à peu près linéaire. Mais aussitôt qu'un groupement ayant un moment électrique (μ') non négligeable au voisinage du groupement OH , la rotation de ce dernier est plus ou moins gênée. Si on représente alors l'énergie de rotation en fonction de l'azimut, on obtient une courbe sinusoïdale avec un seuil qui dépend de la polarité et de la grandeur du moment (μ') envisagé. Dans ce dernier cas, le bras OH exécutera des

oscillations pendulaires autour de la direction correspondant au potentiel minimum avec des amplitudes augmentant avec la température. C'est ainsi que la rotation de OH doit être libre pour les alcools primaires ⁽¹⁾ et légèrement gênée pour les alcools secondaires ou tertiaires.

Par contre, on verra que pour les acides (26, 22) et les dérivés ortho du phénol, le bras OH n'exécute que de petites oscillations, de sorte qu'on peut parler d'une espèce de cyclisation entre les groupements COH et C = O ou C — Cl.

Si dans ces derniers cas, on élève suffisamment la température, l'amplitude des oscillations du bras OH augmente et par suite on change le couplage entre les dipôles. Si notre hypothèse est exacte cet effet devrait se traduire par une augmentation de la fréquence propre, qu'on ait affaire à des dipôles de même polarité ou de polarité opposée. On aurait ainsi une nouvelle méthode pour l'étude de la libre rotation des groupements terminaux.

(¹) Ici il s'agit des alcools à l'état de vapeur ; dans le cas des liquides, la rotation libre serait particulièrement gênée du fait de l'existence des forces introduites par les autres molécules (32, 38, 19).

CHAPITRE II

Alcools, acides et phénols à l'état de vapeur ⁽¹⁾.

Pour tous les alcools à chaîne droite ou ramifiée qui ne contiennent pas d'autre fonction dans leur molécule, on a trouvé aux erreurs d'expériences près le même moment électrique. Aussi admet-on que les hydrocarbures ont un moment électrique nul et c'est au groupement COH qu'on attribue le moment existant.

Si on s'en tenait aux considérations de London (30), l'énergie due à l'induction serait petite, dans ce cas il ne resterait que l'énergie de dispersion qui jouerait le plus grand rôle.

Nous tâcherons d'utiliser ces considérations pour expliquer le déplacement observé quand on monte dans la série homologue des alcools ou des acides.

a) *Alcools primaires*. — Quand on monte dans la série des homologues, les groupements CH² ajoutés se trouvent de plus en plus éloignés de l'oscillateur OH et leur influence se

(¹) Nous apportons un argument supplémentaire en faveur de notre hypothèse, suivant laquelle, le déplacement de la bande OH, quand on passe d'une substance à une autre (même dans la série homologue des alcools) est dû aux forces intramoléculaires et non à un effet de masse : Heller (33) a fait en utilisant les résultats de nos mesures, un intéressant parallèle entre la réactivité chimique des composés chlorés (R — Cl) et le changement de fréquence de la bande OH (0,96 μ) des composés (R — OH) à l'état de vapeur ; quoiqu'on ait affaire à des *groupements différents* (Cl et OH), ce parallélisme est tout à fait remarquable. Or la réactivité chimique dépend non pas de la masse des radicaux, mais des forces intramoléculaires liées à leur présence.

fait de moins en moins sentir ; ceci se traduit par un déplacement de plus en plus petit vers les grandes longueurs d'onde. Depuis l'alcool à trois atomes de C, l'effet devient si petit que la position de la bande devient constante aux erreurs expérimentales près. Ceci montrerait que le potentiel y est une fonction de $\frac{1}{r^n}$.

b) *Alcools secondaires et tertiaires (état de vapeur).* — La présence des groupements tels que CH^3 ou C^2H^3 au voisinage de l'oscillateur OH, augmente beaucoup l'énergie due à la dispersion et à l'induction, d'où résulte un déplacement vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la bande de l'alcool primaire isomère.

Le déplacement encore plus grand pour les alcools tertiaires s'explique de la même façon.

c) *Acides à l'état de vapeur.* — Les liaisons $\overset{+}{\text{C}} = \overset{-}{\text{O}}$ et $\overset{-}{\text{O}} - \overset{+}{\text{H}}$ ayant des moments électriques très grands, à savoir 2,8 et $1,6 \cdot 10^{-18}$ U. E. S. et le bras OH, étant mobile autour de la liaison C — O, on s'attend à une forte interaction et par suite à un grand déplacement de la bande par rapport à celle des alcools. L'expérience confirme ce point de vue. Le déplacement est de 300 Å environ par rapport à la position que la bande OH occupait pour l'alcool méthylique.

On déduit de là, en partant des calculs sur le moment électrique (26) que le champ de Van der Waals créé par la présence de $\text{C} = \text{O}$ est tel qu'on devrait fournir à la molécule une énergie correspondant à 20 000 degrés pour que le bras OH ait une libre rotation. On ne sait pas dans quelle mesure augmente l'amplitude d'oscillation de OH (autour de la position d'équilibre) mais étant donné le potentiel tout à fait exceptionnel, on ne devrait pas s'attendre à un déplacement de la bande lorsqu'on augmente la température même jusqu'à 500°.

En effet Zahn conclut (34) que la variation du moment électrique des acides jusqu'à 450° K doit être attribuée à

l'existence des molécules doubles et non à l'augmentation d'amplitude du bras OH. Le pourcentage des molécules doubles passerait de 58 o/o à 9 o/o lorsqu'on augmente la température de 100° à 450° K.

Si l'hypothèse de Zahn était vraie, on devrait avoir 2 bandes OH pour les acides à l'état de vapeur, l'une d'elles correspondant aux molécules simples et l'autre aux molécules doubles (voir le chapitre sur l'association moléculaire). Nous avons trouvé, en effet, que la bande de l'acide formique est double, pour les autres acides elle semble être simple.

Il serait relativement aisé de vérifier l'hypothèse de Zahn, en mesurant l'absorption de l'acide formique à différentes températures jusqu'à 200° C. environ. Lors de l'échauffement, le nombre des molécules doubles diminuerait ainsi que l'intensité de la composante située vers les grandes longueurs d'onde (se reporter à ce qui concerne l'association dans les liquides). En même temps la composante située vers les petites longueurs d'onde et correspondant à la molécule simple, devrait augmenter d'intensité. La bande — ou plus exactement les composantes — ne devraient pas changer de position. Par contre, si l'intensité des deux composantes ne varie pas, mais si la position de la bande change, on devrait conclure que la variation du moment électrique, attribuée par Zahn à l'existence des molécules doubles, est plutôt due à l'amplitude croissante du bras OH. Si on trouve en même temps un changement de l'intensité relative des composantes, et un déplacement de la bande, on devrait conclure à l'existence simultanée de deux phénomènes.

On a vu que contrairement à ce qui se passe pour les alcools, quand on monte dans la série homologue des acides on observe d'abord un déplacement de la bande vers les courtes longueurs d'onde. Nous croyons pouvoir expliquer ce phénomène par une interaction entre $C=O$ et CH^3 ou C^2H^5 (due à l'effet d'induction et de dispersion), ce qui affaiblirait l'interaction des dipôles $\overset{+}{C}=\overset{-}{O}$ et $\overset{-}{O}-\overset{+}{H}$.

Suivant notre hypothèse, lorsqu'on monte dans la série homologue des acides à l'état de vapeur, la fréquence $C=O$ devrait varier en sens inverse de la fréquence OH , par conséquent, elle devrait diminuer. On pourrait s'attendre à ce phénomène aussi bien dans l'effet Raman que dans l'infrarouge.

Signalons également que la fréquence caractéristique $C=O$ (vers 1700 cm.^{-1}) dans l'effet Raman (35) subit une diminution lorsqu'on passe des aldéhydes aux acides; ce fait est en accord avec notre hypothèse (1) :

fréquence $C=O$ (1700 cm.^{-1})	bande OH ($0,96\mu$)
$\nu\text{ ald.} > \nu\text{ acides}$	$\nu\text{ alcool} > \nu\text{ acides}$

d) *Phénol et ses dérivés chlorés à l'état de vapeur.* — Pour le dérivé ortho on a une interaction entre les dipôles $\overset{+}{C} - \overset{-}{Cl}$ et $\overset{-}{O} \overset{+}{H}$ par analogie avec ce qu'on a vu dans les acides. Cette interaction devrait être négligeable pour le dérivé méta et disparaître tout à fait pour le dérivé para.

Pour le dérivé ortho la bande subit un déplacement de 300 Å vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la bande du phénol, tandis que pour le dérivé para ou méta, elle ne change pas sensiblement de position.

(1) Cet accord semble se maintenir dans bien d'autres cas concernant la fréquence $C=O$, tant dans l'infrarouge (16) que dans l'effet Raman (35, 50).

CHAPITRE III

Associations moléculaires.

Tant que les molécules sont éloignées les unes des autres — comme c'est le cas dans les vapeurs soumises à une faible pression — les forces dites de Van der Waals se réduisent à celles existant à l'intérieur des molécules.

Dès que les molécules s'approchent suffisamment les unes des autres — comme dans le cas des gaz comprimés ou des liquides — aux forces intramoléculaires s'ajoutent des forces intermoléculaires. On admet (22) que la nature de ces dernières est la même que celle des forces intramoléculaires (voir page 00). C'est aux forces intermoléculaires qu'on attribue plus spécialement la formation des associations moléculaires (43), soit qu'il s'agisse d'une association bien définie entre 2 ou 3 molécules, soit qu'il s'agisse de la formation d'une structure quasi cristalline ou de ce que nous appellerons « essaims moléculaires », moins définis en forme et en grandeur.

On notera toutefois qu'en étudiant la diffraction des rayons X dans les liquides, plusieurs auteurs (Debye et ses collaborateurs (27), Prins Zernicke (36), Noll (37) et d'autres) ont obtenu des diagrammes analogues à ceux des cristaux. C'est ainsi que certains d'entre eux ont été conduits à envisager toutes les substances liquides comme ayant une structure quasi cristalline. Cette structure existerait même lorsque les molécules ont une symétrie électrique parfaite, comme c'est le cas des gaz rares (19) et elle ne serait détruite que quelques dizaines de degrés au-dessous du point critique (37).

Magat (19) tire des conclusions analogues de l'étude de l'eau liquide par l'effet Raman. Bhagavantam (41) a été conduit à la même interprétation par l'étude de l'effet Raman rotationnel ; on sait d'ailleurs que tout récemment, Gross et Vuks (39) attribuent cet effet à un état de vibration analogue à celui des cristaux.

Cette hypothèse exclut pour l'état liquide l'existence des complexes à 2, 3, 4... molécules, car une telle association ne serait possible (19) que dans des cas tout à fait exceptionnels (par ex. acides gras).

Nous croyons que cette hypothèse ne change pas sensiblement l'explication que nous envisageons pour les phénomènes observés dans les liquides tels que les acides et les alcools (voir aussi page 00).

C'est pourquoi nous emploierons dans ce qui suit la dénomination « d'association » dans le sens le plus large du mot et sans comprendre par cela l'association telle qu'elle a été envisagée par exemple par Rao (44).

Dans le cas des *molécules non polaires*, c'est l'effet de dispersion qui joue le plus grand rôle sur la valeur du potentiel intermoléculaire. Tel est le cas des hydrocarbures. Le potentiel diminue rapidement comme $\frac{1}{r^6}$ et d'après Stuart (22), il est pratiquement proportionnel à la surface de contact entre les « sphères d'action » des molécules. Comme cette « sphère d'action » des hydrocarbures à chaîne droite est un cylindre, on admet que « l'association » se fait de façon que les axes des molécules soient parallèles.

Le problème apparaît comme beaucoup plus compliqué lorsqu'on a affaire à des *molécules polaires* qui se caractérisent par une forte anisotropie des forces de Van der Waals (22). Les dipôles ont un rayon d'action relativement grand $\left(\frac{1}{r^3}\right)$; aussi vont-ils polariser les atomes des molécules voisines. C'est ainsi qu'à l'effet de dispersion vient s'ajouter d'abord l'interaction des dipôles et ensuite l'effet d'induction. Dans

les liquides polaires ces deux derniers effets créeront les forces intermoléculaires les plus importantes. On sait d'ailleurs que les liquides polaires tels que l'eau, les glycols, les alcools et les acides sont très « associés » (27, 22, 1, 12, 6).

On a proposé beaucoup de modèles pour représenter l'association des molécules polaires. Dans certains types d'association, on aurait une augmentation du moment électrique (association en chaîne), pour d'autres cas une diminution du moment électrique. En accord avec Stuart (22), nous pensons que dans un liquide on peut avoir en même temps plusieurs types d'association.

Les alcools primaires sont fortement associés (1, 9, 11, 6) et notamment les premiers termes. Le degré d'association diminue de plus en plus lorsqu'on passe des alcools primaires aux secondaires et aux tertiaires. Ce fait semble être confirmé par la variation du point d'ébullition. Nous voulons le rattacher aux remarques que nous avons faites au sujet des hydrocarbures, c'est-à-dire que nous faisons intervenir non seulement la forte interaction entre dipôles et l'effet d'induction mais aussi l'effet de dispersion. Les molécules auraient une tendance à se disposer avec les axes parallèlement les unes aux autres.

Les mêmes considérations s'appliquent au cas des acides à l'état liquide.

L'association dans les liquides polaires (OH, COOH) et la largeur de la bande OH. — La grandeur ainsi que le nombre des agrégats moléculaires dans les liquides polaires (OH, COOH) sont fonction de la température. Il est d'ailleurs bien connu que les alcools, et plus spécialement les glycols, deviennent de plus en plus visqueux lorsqu'on abaisse la température. Vers la température de congélation tous les amas s'unissent et forment une masse solide.

A une température moyenne (p. ex. à la température ordinaire) on a certainement un mélange d'agrégats de gran-

deurs différentes et dont la vie moyenne peut être assez courte, c'est-à-dire qu'il y aura simultanément destruction et formation d'agrégats. On aura donc des agrégats de différentes grandeurs ainsi que de différents types d'associations.

L'énergie de Van der Waals à l'intérieur d'un essaim varie suivant le type et la grandeur de l'association, de telle sorte qu'elle n'est pas répartie d'une façon homogène à l'intérieur du liquide.

Nous avons admis d'autre part que la position de la bande OH dépend de l'énergie de Van der Waals à l'intérieur de la molécule et que si cette énergie interne croît, la bande se déplace vers les grandes longueurs d'onde.

A chaque catégorie de molécules se trouvant dans les mêmes conditions d'association correspond une seule fréquence propre et par suite une bande d'absorption. Les bandes ne sont pas résolubles et ce que l'on mesure représente leur enveloppe. Aussi le maximum d'intensité de la bande correspond aux oscillateurs les plus nombreux qui se trouvent dans les mêmes conditions énergétiques.

C'est ainsi que les glycols, la glycérine et l'eau possèdent des bandes très larges, s'étendant sur plus de 1000 Å. Les acides à la température ordinaire présentent une absorption générale très grande sans un maximum défini.

Les alcools primaires montrent une grande absorption générale avec un maximum faible. Les alcools secondaires et encore plus les alcools tertiaires ont une absorption générale moins grande avec des maxima de mieux en mieux définis (¹).

La liaison entre le spectre infrarouge et l'association moléculaire dans les liquides polaires a fait déjà l'objet de

(¹) Il faudrait admettre alors que l'homogénéité énergétique (il s'agit toujours de l'énergie de Van der Waals) croît dans le même sens. Dans les phénols liquides, la bande OH est aussi très intense mais pas très large ; par suite on peut appliquer les mêmes considérations que ci-dessus.

quelques études antérieures : nous citerons le mémoire de Collins (13) sur les bandes infrarouges de l'eau, le travail de Freymann (11) (21) sur les alcools à l'état liquide, celui de Stansfeld (9) et d'Errera et Bloch (10).

Plusieurs de ces auteurs ont essayé d'expliquer l'augmentation d'intensité des bandes infrarouges avec la température ou la dilution ; les groupements atomiques auxquels les bandes sont attribuées seraient bloqués du fait de l'association. Si on admettait ces vues on ne pourrait expliquer ni la largeur des bandes OH de certains corps, ni la grande absorption de ces corps en dehors de la bande.

Par contre, par l'hypothèse que nous avons faite l'on est amené à admettre que les oscillateurs OH ne sont pas bloqués du fait de l'association — ce qui nous paraîtrait d'ailleurs difficile à comprendre —, mais qu'ils subissent des changements de fréquences suivant l'état énergétique où ils se trouvent. *On relie, de cette façon, la largeur de la bande OH avec le degré d'association des liquides polaires.*

Remarque. — Nos considérations sur ce sujet sont fondées sur l'hypothèse que les oxhydriles des alcools et des acides changent de fréquence suivant la grandeur des forces de Van der Waals entre les molécules et sur l'existence d'une répartition hétérogène de ces forces dans les liquides ; il est donc indifférent que ces forces dérivent d'un état quasi-cristallin ou d'une association telle qu'on l'envisageait jusqu'ici.

Pour l'état quasi-cristallin, la répartition hétérogène des forces de Van der Waals serait provoquée par l'orientation des molécules les unes par rapport aux autres, orientation à laquelle correspondent des énergies minima ayant des valeurs absolues différentes (voir dans le mémoire de Magat (19) des exemples pour la molécule d'eau). Le calcul de ces énergies, déjà bien compliqué pour la molécule d'eau, devient actuellement impossible pour des molécules plus compliquées comme celles des alcools ou des acides.

Effet de la température sur la bande OH des liquides. — Si l'on chauffe un liquide, tel que les alcools ou les acides, en vase clos (à remplissage critique), il y aura d'abord destruction des plus grands agrégats moléculaires qui se résolvent en des agrégats plus petits. Quand on arrive aux environs de la température critique, il n'y a plus d'association ou s'il y en a, il ne restera alors que des agrégats très simples, formés par exemple de deux molécules. *Il faut s'attendre qu'à cette température l'énergie de Van der Waals soit répartie d'une façon homogène dans tout le fluide.*

On peut prévoir facilement ce qui se passera pour la bande OH. Au début la bande est très large (H^2O , glycols) ou même on n'observe pas de maxima d'absorption (acides). Quand on chauffe, l'absorption décroît surtout du côté de grandes longueurs d'ondes de la bande, ceci correspondant à la destruction des grands agrégats. Vers la température critique, la bande deviendra relativement fine et très intense. Tant qu'il y aura destruction d'associations, l'intensité de la bande doit continuer à croître. C'est d'après la courbe donnant la variation de l'intensité en fonction de la température qu'on reconnaîtra le point où cesse la destruction des agrégats. En ce qui concerne le maximum d'absorption, il doit se déplacer vers les courtes longueurs d'onde. En effet, si à une température donnée, il y a équilibre pour un état énergétique E_1 (il s'agit toujours de l'énergie de Van der Waals), pour une température plus élevée, il y a équilibre pour un autre état énergétique E_2 de façon qu'on ait : $E_2 < E_1$. Le maximum de la bande sera déplacé vers les grandes fréquences.

En chauffant un liquide (l'eau, les alcools, les acides) à la pression atmosphérique il y a de la même façon destruction de grands agrégats et quand le liquide arrive à la température d'ébullition il n'aura atteint qu'un faible degré d'homogénéité énergétique (de Van der Waals). Les molécules passant ensuite à l'état de vapeur, elles ne sont plus soumises aux forces intermoléculaires.

La manière dont se comporte la bande OH varie d'un corps à l'autre suivant la grandeur de l'association moléculaire et de celle des forces qui existent à l'intérieur. Pour l'eau (13) et pour les glycols, il y a une augmentation et en même temps un déplacement du maximum d'intensité ; la bande se resserre du côté des grandes longueurs d'onde. Dans le cas des acides se dessine un faible maximum, sans que l'absorption totale diminue beaucoup. L'existence dans ces acides de grandes forces intermoléculaires explique aisément cet effet.

Remarque. — Du fait du rapprochement des molécules, la densité de l'énergie de Van der Waals sera plus grande au point critique que dans la vapeur à la pression atmosphérique où le champ moléculaire est négligeable. Au point critique la bande sera donc déplacée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la position correspondant à la pression atmosphérique.

Variation de la position de la bande OH jusqu'au point critique et la courbe du diamètre rectiligne de Mathias (15). — Les considérations précédentes concernant la manière dont se comporte la bande OH jusqu'au point critique se déduisent des hypothèses relatives à l'action des forces de Van der Waals sur l'oscillateur OH. Les prévisions que nous avons fondées sur ces hypothèses ont été confirmées tout à fait — tant en ce qui concerne le déplacement des bandes que leur changement d'intensité — par les expériences que nous avons ultérieurement effectuées. Dans ce paragraphe nous nous bornerons donc à faire seulement quelques remarques suggérées surtout par la grande similitude des deux courbes qui représentent, en fonction de la température et pour la même substance : l'une les positions de la bande OH et l'autre, les densités (fig. 15 et 16).

On a émis l'hypothèse que le changement de position des bandes infrarouges, lors de l'échauffement du liquide (eau)

ou du passage liquide-vapeur, est dû uniquement à la destruction de l'association moléculaire (13, 9, 1, 10). Nous croyons que la courbe des positions répond (du moins en partie) à cette question : il ne s'agit pas uniquement de destruction d'associations ou de la structure pseudo-cristalline du liquide mais également de l'éloignement des molécules. Si le déplacement était dû uniquement à la formation (dans le cas des vapeurs) ou à la destruction d'une structure, on ne comprendrait pas pourquoi la position de la bande OH reste à peu près constante dans la partie AB (ou CD) de la courbe. L'agitation thermique croissante avec la température, devrait détruire les associations ou la structure quasi-cristalline et la bande devrait retourner vers les petites longueurs d'onde. Le déplacement vers les grandes longueurs d'onde est vraisemblablement dû aux forces d'induction et de dispersion (indépendantes de la température); ces forces augmentent avec la densité du fait du rapprochement des molécules.

L'effet du groupement ($C=C$) sur les fréquences d'oscillation de (CH), (OH) et ($C=O$).

L'influence de la liaison ($C=C$) sur certaines bandes dans le proche infrarouge a été observée par Freymann (1), Kohlrausch (40) a noté un phénomène semblable dans l'effet Raman pour la fréquence caractéristique de ($C=O$). Ces auteurs montrent qu'il y a un déplacement de la bande OH (vers $0,96 \mu$) ou de la raie 1700 cm^{-1} de ($C=O$) vers les basses fréquences lorsque les substances dont il s'agit sont à l'état liquide et renferment le groupement ($C=C$) dans leur molécule (Toutefois Freymann signale un déplacement en sens inverse pour la bande ($CH=$)).

Kohlrausch ne semble pas avoir donné d'explication à ce phénomène; Freymann a formulé l'hypothèse suivante : les oscillateurs CH ou OH seraient « perturbés par le champ de forces particulièrement grand que symbolise la double liaison ». Dans le cas de ($CH=$), ce sont les doubles liaisons

de la molécule même qui interviendraient, et, dans le cas de OH, les doubles liaisons des molécules voisines.

De notre côté nous croyons que le mécanisme dans le cas de (CH =) et de OH est dû à des causes différentes :

1. Cas de (CH =). — Du fait de l'existence de la double liaison $\overset{2}{\text{C}}=\overset{1}{\text{C}}-\text{H}$, les électrons de la couche extérieure de l'atome $\overset{1}{\text{C}}$ ont une autre disposition que ceux des atomes (C — C) ; il en résulte une répercussion sur la liaison immédiate (C — H) et par conséquent un changement de sa fréquence caractéristique, à savoir une augmentation de celle-ci.

2. Le cas des oscillateurs OH et (C = O) se présente différemment, car ces liaisons sont nécessairement plus éloignées de (C = C) que dans le cas précédent⁽¹⁾, comme on le voit sur les exemples suivants : CH² = CH — CH² — OH ou même C = C — O — H (phénol). Dans ce dernier cas ce serait d'abord la liaison (C — O) qui serait affectée et seulement *en second* lieu la liaison OH.

L'ensemble des phénomènes observés à ce sujet par Freymann, Kohlrausch et nous-même sur la bande OH et la raie (C = O) permet de les rapprocher de la grande polarisabilité de la liaison (C = C). Know et Stuart considèrent que cette liaison est beaucoup plus polarisable que la liaison simple (C — C). Les moments permanents qui caractérisent les groupements (C = O) et (O — H) polarisent fortement les liaisons (C = C) qui se trouvent dans leur voisinage. Il en résulte un couplage entre le moment induit (dans C = C) et le moment permanent et un déplacement de la bande OH ou de la raie (C = O) vers les basses fréquences.

Pour l'état de vapeur où la distance entre OH et le groupement (C = C) de la même molécule est plus grand que 3 Å, on n'observe qu'un déplacement très petit — les données expérimentales semblent vérifier cette hypothèse. Par contre

(1) Nous nous rapportons au cas des vapeurs à faible pression.

pour l'état liquide, les molécules peuvent se rapprocher davantage, ce que l'on peut voir en comparant leurs rayons d'action. Cette fois-ci entrent en jeu les liaisons ($C = C$) des molécules voisines. Quand on dilue ou quand on élève la température, la bande revient vers les courtes longueurs d'onde : en effet, par l'un ou l'autre de ces processus on éloigne les molécules les unes des autres et les couplages envisagés plus haut diminuent ou disparaissent. Les données expérimentales de Freymann sur les alcools allylique et benzylique et de nous-même sur le phénol, semblent confirmer les hypothèses que nous avons formulées plus haut.

Nous allons expliquer un autre effet dû aux doubles liaisons ($C = C$).

La bande du phénol en solution dans CCl_4 est double et par dilution, l'une des composantes (B) disparaît (pour une concentration de 10 o/o). En ajoutant du benzène ou du naphthalène à une solution, à 10 o/o de phénol dans CCl_4 , la composante B réapparaît alors qu'elle ne se montre pas en ajoutant d'autres composés qui ne contiennent pas des groupements ($C = C$).

D'après nous, la composante A est due aux groupements OH non influencés par des doubles liaisons, l'autre composante (B) est due aux groupements OH influencés par les liaisons ($C = C$) des molécules voisines. Dans une solution concentrée ⁽¹⁾ (50 o/o) de phénol dans CCl_4 , ce sont les doubles liaisons du phénol qui jouent le même rôle que celles du benzène.

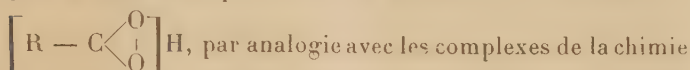
Cette hypothèse semble être confirmée par le fait qu'en ajoutant du benzène dans des alcools tertiaires, nous avons vu apparaître la composante B dont l'intensité relative croît avec la quantité du benzène ajoutée.

(1) Voir pages 24 et suivantes.

Les formules proposées pour les acides et leur relation avec nos résultats.

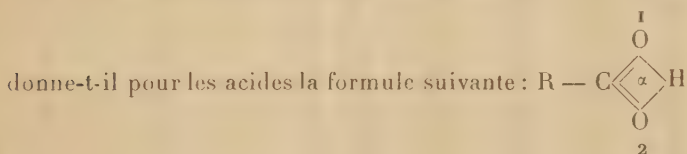
Il nous semble utile de donner un aperçu sur les hypothèses formulées par certains auteurs relativement à la structure des acides et de voir quelle formule s'accorde le mieux avec nos résultats.

Victor Henri et ses collaborateurs (47) ont déduit de la différence entre les spectres d'absorption des acides organiques et leurs sels, que la formule des acides doit être décrite :



inorganique. Cette formule ne peut rendre compte de la présence de la bande caractéristique du groupement oxhydrile.

Une autre formule a été proposée par Psychès (42) lors de son étude des acides et des sels organiques dans l'effet Raman. Selon cet auteur il n'existerait pas dans les acides de liaison $C=O$, mais une liaison qu'il schématise $C \cdots O$. Aussi



où l'angle α serait de 70° , les liaisons $C \cdots O^1$ et $C \cdots O^2$ seraient égales et l'atome H est lié par deux valences égales entre les atomes d'oxygène.

Si cette formule peut encore rendre compte de l'existence de la bande OH et si sa forme spéciale pouvait expliquer le déplacement de cette bande par rapport à celle des alcools, elle nous semble peu probable (4).

(4) 1) L'angle normal de valence touchant à l'atome de C est de 100° environ. On sait d'ailleurs depuis longtemps que les substances comme le cyclobutane ou le cyclopropane ont une tension

Un autre modèle est donné par la formule classique qui rend compte de l'existence de la bande OH, mais qui n'explique pas le grand déplacement que subit celle-ci par rapport à la bande des alcools. Par contre, ce déplacement s'explique aisément, si on apporte à ce modèle la modification envisagée par Meyer (26) lors de l'étude de la rotation libre du « bras OH » dans les acides.

On aurait, suivant cette formule, une cyclisation à l'intérieur du carboxyle (COOH), *le cycle se fermant par des forces de Van der Waals* et non pas par des forces de valence proprement dites.

Ayant observé pour l'orthochlorophénol que la bande OH se comporte d'une manière semblable à celle des acides, nous faisons l'hypothèse que, dans ce cas, on a également affaire à une cyclisation et dans le même sens du mot; par contre, la structure du méta- ou du parachlorophénol serait semblable, en ce qui concerne la mobilité de l'oxhydrile, à celle du phénol ou des alcools.

Le groupement OH dans l'effet Raman (1).

Nous allons faire un parallèle entre la fréquence de $3\,300\text{ cm}^{-1}$ caractéristique du groupement OH dans l'effet

interne croissante du fait de la diminution de l'angle à 70° ou à 60° .

On aurait donc une forte tension pour un angle de 70° .

2) On aurait une vive répulsion entre les dipôles $\overset{+}{\text{C}}\cdots\cdots\overset{-}{\text{O}}$.

3) Le diamètre efficace des atomes d'O non directement liés est de $2,70\text{ \AA}$ (45); or, dans le modèle ci-dessus, les atomes d'oxygène sont à $1,70\text{ \AA}$; il en résulterait donc une forte répulsion électrostatique surtout parce que l'atome de O possède déjà un nombre assez grand d'électrons.

Si ces causes d'instabilité n'excluent pas l'existence d'un tel modèle, elles devraient tout au moins amener une transformation facile de la molécule en fonction de la température, ce qui semble être en contradiction avec les données expérimentales.

(1) Nous nous rapportons seulement à la raie OH située vers $3\,300\text{ cm}^{-1}$.

Raman et la bande OH ($0,96 \mu$) dans l'infra-rouge. Il est d'ailleurs évident que la bande de $0,96 \mu$ n'est que l'harmonique de 3μ et c'est seulement à cette fondamentale que correspond strictement la fréquence Raman de $3\,300 \text{ cm.}^{-1}$. On verra que cette comparaison suggère des expériences nouvelles concernant cette dernière raie.

Si l'effet Raman des alcools ou des acides a fait l'objet de nombreuses études, les travaux dans lesquels on signale la raie de $3\,300 \text{ cm.}^{-1}$ sont assez rares.

Nous citerons à ce sujet les notes de Venkateswaran et Karl (29), Dadieu et Kohlrausch (46) (sur l'alcool méthylique) et une étude plus complète de Médard (40) qui s'occupe de plusieurs alcools et de l'acide formique. En ce qui concerne l'effet Raman de l'eau, nous signalons l'important mémoire de Magat (19) où on trouvera une bibliographie détaillée de ce sujet.

Les alcools, les acides et l'eau présentent dans leurs spectres Raman une bande très large (s'étendant sur 300 ou 400 cm.^{-1}) et non des raies fines comme la plupart des raies Raman. A cause de sa largeur on ne peut pas se prononcer sur le déplacement qu'elle subit, quand on passe d'un homologue à un autre (pour les alcools). A ce sujet, il serait désirable qu'on reprenne l'étude de ces corps à l'état de vapeur. Pour les alcools la raie est située entre $3\,000$ et $3\,600 \text{ cm.}^{-1}$ avec un maximum vers $3\,400 \text{ cm.}^{-1}$. La raie de l'acide formique se trouverait entre $2\,950$ et $3\,300 \text{ cm.}^{-1}$. Si son maximum correspond à la position moyenne ($3\,125 \text{ cm.}^{-1}$), la raie serait déplacée vers les basses fréquences par rapport à celle des alcools ; ceci serait en accord avec ce que nous avons observé dans l'infrarouge.

La bande Raman, large pour l'eau à l'état liquide, est, pour l'état de vapeur, selon Daure et Kastler (48), réduite à une seule raie fine et selon Magat à deux raies fines (dont une très peu intense); elles sont déplacées vers les grandes fréquences, comme on le voit d'après le Tableau suivant, pris

dans le travail de Magat ; les fréquences sont données en cm.^{-1} .

Vapeur	Liquide	Solide
3 650	3 220	3 158
3 804	3 435	3 376

Par analogie, il faut s'attendre à ce que les raies des alcools et des acides à l'état de vapeur soient également fines et déplacées dans le même sens que celles de l'eau. Ce phénomène serait d'ailleurs prévu par la manière dont varie la bande qui a fait l'objet de notre étude.

Remarquons également que *si le déplacement et le rétrécissement des raies Raman OH des alcools et des acides a lieu pour le passage liquide-vapeur (31), il faut s'attendre à observer une courbe de déplacement avec la température analogue à celle que nous avons obtenue pour la bande de 0,96 μ (voir fig. 15).*

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

En utilisant un spectromètre très dispersif et un dispositif d'enregistrement automatique, nous avons fait pour la première fois une étude systématique d'une bande caractéristique du groupement OH (vers $1\ \mu$) des alcools, acides et phénols à l'état de vapeur.

Nous avons également étudié un certain nombre de ces substances à l'état liquide ou en solution, complétant ainsi une étude de Freymann sur les alcools liquides ou dissous.

Vapeurs. — Lorsque, à l'état de vapeur, on passe d'une substance à une autre, on note de remarquables changements dans la position de la bande OH.

Pour les *alcools* primaires, la bande se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsqu'on monte dans la série des homologues; sa position devient ensuite constante à partir du terme en C^4 . On trouve un déplacement supplémentaire lorsqu'on passe aux alcools secondaires isomères, et le déplacement est encore plus grand pour les alcools tertiaires.

La *présence des doubles liaisons* dans la molécule, n'a qu'un effet relativement petit, en comparaison de celui que l'on observe pour les liquides.

Les *acides* montrent une bande très déplacée (de $250\ \text{\AA}$ environ) vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux alcools. Quand on monte dans la série homologue des acides, le déplacement se fait vers les courtes longueurs d'onde, contrairement à ce qu'on a vu pour les alcools.

De même, la bande de l'*ortho*chlorophénol est fortement déplacée vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux

dérivés méthà et para ou vis-à-vis du phénol. Ce déplacement est du même ordre de grandeur que celui qui a été observé lors du passage des alcools aux acides.

Liquides et solutions. — Lorsqu'on monte dans la série homologue des *alcools* à l'état liquide, la bande OH ne change pas de position, exception faite des alcools tertiaires et de ceux qui contiennent des doubles liaisons dans leur molécule.

Les acides présentent une bande qui n'apparaît que lorsqu'on les chauffe; elle est fortement déplacée (de 300 Å environ) par rapport aux alcools. L'étude du *phenol* en solution dans CCl_4 et C_6H_6 (solvants non polaires), en fonction de la concentration et de la température, montre que l'une des deux composantes de la bande OH est due aux oxhydriles influencés par la présence des doubles liaisons des molécules voisines. Cette composante apparaît aussi pour les alcools saturés (qui normalement n'ont qu'une seule composante à l'état liquide) lorsqu'on les dilue dans des substances contenant des doubles liaisons.

Passage du liquide à la vapeur : effet de la température sur la bande OH jusqu'au point critique et au delà. — C'est pour la première fois que l'absorption (infra-rouge) d'une substance en fonction de la température a été mesurée jusqu'au point critique et au delà. La courbe donnant le changement de position en fonction de la température pour le remplissage critique a une grande similitude avec la courbe du diamètre rectiligne de Mathias. *On peut s'attendre à l'observation du même phénomène pour toutes les bandes infra-rouges ou les raies Raman qui subissent un déplacement brusque au passage de l'état liquide à l'état de vapeur.*

Cet effet montre indubitablement que la fréquence d'oscillation de OH dépend de forces de Van der Waals existant entre les molécules et qu'il y a une étroite relation entre la densité et la fréquence attribuée au groupement OH. En ce

qui concerne l'intensité de la bande OH, nous nous bornerons à dire qu'elle augmente jusqu'au voisinage du point critique, effet dû vraisemblablement à la destruction des associations moléculaires.

Interprétation théorique des résultats obtenus. — Nous avons envisagé, pour interpréter nos résultats, les forces de Van der Waals qui existent entre les groupements atomiques ou les atomes à l'intérieur de la molécule (forces intramoléculaires), ou celles qui existent entre les molécules voisines (forces intermoléculaires). Ces forces de nature électrostatique sont constituées surtout par les forces d'interaction entre des :

1. Dipôles permanents.
2. Dipôles permanents et dipôles induits.
3. Électrons en mouvement des différents atomes (effet de dispersion de London).

Le déplacement de la bande pour les acides et l'orthochlorophénol est interprété comme étant dû surtout à l'interaction des dipôles permanents. L'effet des doubles liaisons, important surtout dans les liquides, est expliqué par l'induction.

En tenant compte de ces considérations, on a essayé d'interpréter aussi les phénomènes observés dans la phase liquide (liquides purs, dissous, effet de la température). On peut rattacher à l'existence du phénomène d'association moléculaire la grande largeur de la bande OH de certaines substances liquides et au fait que sa dissimulation pour certains autres liquides (eau, etc.). Les phénomènes observés ultérieurement à haute température, confirment notre point de vue.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. FREYMANN. — *Annales de Physique*, **20** (1933), 243.
2. R. FREYMANN et A. NAHERNIAC. — *Journ. de Phys.*, **5** (1934), 75.
3. J. LECOMTE. — *C. R.*, **196** (1933), 1011.
4. — Le Spectre infra-rouge. *Presses Universitaires*, Paris, 1928.
5. Mme M. FREYMANN et R. FREYMANN. — *C. R.*, **202** (1936), 312.
6. A. NAHERNIAC. — *C. R.*, **195** (1932), 1254; **198** (1934), 1685; *C. R.*, **200** (1935), 742; **202** (1936), 649.
7. R. MECKE. — *Z. f. Phys.*, **99** (1936), 217; *Leipziger Vorträge*, 1931.
8. R. MECKE et O. VIERLIG. — *Z. f. Phys.*, **99** (1935); **99** (1936), 204.
9. B. STANSFELD. — *Z. f. Phys.*, **74** (1932), 460 et 466.
10. B. M. BLOCH et J. ERRERA. — *Journ. de Phys.*, **6** (1935), 154.
11. ERRERA. — *Conférence Chaire Franqui* (1935).
12. A. ROTH. — *Z. f. Phys.*, **87** (1933), 192.
13. J. R. COLLINS. — *Phys. Rev.*, **26** (1925), 771.
14. DREISCH. — *Z. f. Phys.*, **30** (1924), 200.
15. E. MATHIAS. — *Le point critique des corps purs*. Paris, 1904.
16. HUA CHENG et J. LECOMTE. — *Ann. Phys.*, **5** (1936), 427.
17. J. CABANNES et Y. ROCARD. — *La diffusion moléculaire de la lumière* Paris, 1929.
18. J. LECOMTE. — *Traité de Chimie Organique de Grignard*, **2**, (1936).
19. MAGAT. — *Journ. de Phys.*, **7** (1934), 347; *Thèse Paris*, 1936.
20. M. FREYMANN, R. FREYMANN et RUMPF. — *Journ. de Phys.*, (1936), 30.
21. E. GANZ. — *Ann. de Phys.*, **26** (1936), 331.
22. H. A. STUART. — *Molekülstruktur*. Berlin, 1934.
23. A. KASTLER. — *C. R.*, **199** (1934), 1611.
24. G. BREIT et E. O. SALANT. — *Phys. Rev.*, **36** (1930), 871.
25. G. ALLARD. — *C. R.*, **194** (1932), 1495.
26. L. MEYER. — *Z. f. phys. Chem. (B)*, **8** (1930), 27; *Z. phys.*, **33** (1932), 525.
27. P. DEBYE. — *Polare Molekeln*. Berlin, 1929; *Ann. Physik*, **46** (1915), 809.

28. C. P. SMYTH, DORRTE et WILSON. — *J. Am. chem. Soc.*, **53** (1931), 4242.
 29. VENKATESWARAN et KARL. — *Z. f. Phys. Chem.*, **1** (1928), 466.
 30. F. LONDON. — *Z. f. Phys.*, **63** (1930), 245; *Z. f. Phys. Chem. (B)*, **11** (1931), 222.
 31. SLATER et KIRKWOOD. — *Phys. Rev.*, **37** (1931), 182.
 32. A. ROUSSET. — *Thèse Paris*, 1935.
 33. W. HELLER. — *C. R.*, **199** (1934), 1611.
 34. C. T. ZAHN. — *Phys. Rev.*, **37** (1931), 1516; *Phys. Z.*, **33** (1932), 730.
 35. K. W. KOHLRAUSCH. — *Der Smekal-Raman Effekt*. Berlin, 1929; *Z. f. phys. Chem. (B)*, **27** (1934), 176.
 36. ZERNICKE PRINS. — *Z. f. Phys.*, **111** (1927), 184.
 37. NOLL. — *Phys. Rev.*, **42** (1932), 336.
 38. ROUSSET. — *Journ. Phys.*, **6** (1935), 507.
 39. GROSS et WUCKS. — *Nature*, **135** (1935), 100 et 431; *Journ. de Phys.*, **8** (1935), 57 et 7 (1936), 113.
 40. L. MÉDARD. — *C. R.*, **199** (1934), 421; *C. R.*, **198** (1934), 1407.
 41. BHAGAVANTAM. — *Proceed. Ind. Ac. Sc.*, **2** (1935), 63.
 42. PEYCHÈS. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **2** (1935), 2195.
 43. G. G. LONGINESCU. — *Chem. Rev.*, **6** (1929), 381.
 44. RAMAKRISHNA RAO. — *Proc. Roy. Soc., London (A)*, **130**, 489.
 45. M. MAGAT. — *Z. f. Phys. Chem. (B)*, **16** (1932), 1.
 46. DADIEU, et K. W. KOHLRAUSCH. — *Wien. Ber.*, **138** (1929), 635.
 47. V. HENRI. — *Structure des molécules*. Paris, 1925; *Etude de Photochimie*. Paris, 1919.
 48. P. DAURE et A. KASTLER. — *C. R.*, **194** (1932), 858.
 49. W. SAPPENFIELD. — *Phys. Rev.*, **73** (1929), 37.
 50. DADIEU et K. W. KOHLRAUSCH. — *Monatschr. f. Chem.*, **55** (1930), 379.
 51. SCHAFFER-MATTOSSI. — *Das Ultrarote Spektrum*.
 52. BONINO. — *R. Accademia Sc. Inst. Bologna* (1933), 10.
 53. G. COSTEANU, R. FREYMAN et A. NAHERNIAC. — *C. R.*, **200** (1935), 819.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La diffraction et la polarisation des électrons.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 mai 1936

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

